
Elektrische Charakterisierung organischer Lochtransportmaterialien - Vergleich von Experiment und Simulation

Zur Erlangung des Grades einer Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation von Victoria Wißdorf M. Sc. aus Rüsselsheim
Tag der Einreichung: 08.12.2020, Tag der Prüfung: 01.03.2021
Darmstadt — D 17

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Elsäßer



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachgebiet Oberflächenforschung
Fachbereich Material- und
Geowissenschaften

Elektrische Charakterisierung organischer Lochtransportmaterialien - Vergleich von Experiment und Simulation

Genehmigte Dissertation von Victoria Wißdorf M. Sc. aus Rüsselsheim

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Elsäßer

Tag der Einreichung: 08.12.2020

Tag der Prüfung: 01.03.2021

Darmstadt — D 17

Wißdorf, Victoria:

Elektrische Charakterisierung organischer Lochtransportmaterialien - Vergleich von Experiment und Simulation

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Tag der mündlichen Prüfung: 01.03.2021

Jahr der Veröffentlichung auf TUpriints: 2021

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-176580



Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International
<https://creativecommons.org/licences/by-nc-nd/4.0/>

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
2. Motivation	7
2.1. Ausgangssituation der Arbeit	7
2.2. Stand der Literatur	8
2.3. Aufgabenstellung	12
 I. Grundlagen	 13
3. Theoretische Grundlagen	13
3.1. Organische Halbleiter	13
3.2. Organische Leuchtdioden	14
3.3. Strom-Spannungs-Charakteristika	15
3.4. Kontaktbildung an Grenzflächen	17
3.5. Dotierung organischer Halbleiter	20
4. Experimentelle Methoden	21
4.1. Herstellung von OLED-Bauteilen	21
4.2. Strom-Spannungs-Messungen	22
4.3. Impedanzspektroskopie	22
4.3.1. Ultrahochvakuumssystem	24
4.4. Photoelektronenspektroskopie	25
4.5. RIKEN-Messung/Phototelectron Yield Spectroscopy	27
4.6. IR-Ellipsometrie	28
 II. Drift-Diffusions-Simulationen	 31
5. Herleitung des numerischen Modells	31
5.1. Detailtiefe des Drift-Diffusions-Ansatzes	31
5.2. Der Begriff des Fermi-niveaus	32
5.3. Herleitung der allgemeinen Drift-Diffusions-Gleichung	33
5.3.1. Gleichgewicht	33
5.3.2. DC-Gleichungen	35
5.3.3. AC-Gleichungen	38
5.4. Weitere Simulationsparameter	40
5.4.1. Feldabhängige Beweglichkeit	40
5.4.2. Aufgeweitete Zustandsdichte	41
5.5. Betrachtung der Impedanz bei Null Volt	43
5.5.1. Gleichgewichtslösung für die komplexe Impedanz	43
5.5.2. Vergleich mit Ersatzschaltbildern	43
5.6. Erweiterung auf Zweischichter	45
5.7. Fazit	46

III. P-Dotierung organischer Halbleiter – Gleichgewichtsbetrachtungen 49

6. Charakterisierung p-dotierter Lochtransportmaterialien bei Null Volt	49
6.1. Vorstellung der Materialien	50
6.1.1. HTM-B	50
6.1.2. α -NPD	51
6.1.3. P-Dotand	52
6.2. Elektrische Bauteilkennlinien von HTM-B	55
6.2.1. Strom-Spannungs-Kennlinien	55
6.2.2. Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien	59
6.2.3. Impedanzspektren bei null Volt	62
6.3. Elektrische Bauteilkennlinien von α -NPD	66
6.3.1. Strom-Spannungs-Kennlinien	66
6.3.2. Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien	70
6.3.3. Impedanzspektren bei null Volt	71
6.4. Unterstützende Materialuntersuchungen	75
6.4.1. P-Dotierte Filme ohne Kathode	75
6.4.2. Photoelektronenspektroskopie-Messungen p-dotierter Schichten	78
6.4.3. IR-Ellipsometrie-Messungen	82
6.5. Fazit	84
7. Anwendung des theoretischen Modells bei Null Volt	86
7.1. Allgemeine Betrachtungen	86
7.2. Parametervariationen	86
7.2.1. Anzahl der ionisierten Akzeptormoleküle N_A	86
7.2.2. Barriere an der ITO-Organik-Grenzfläche Δ_{ITO}	89
7.2.3. Barriere am Aluminium Kontakt Δ_{Al}	92
7.2.4. Lochbeweglichkeit	94
7.2.5. Parallelwiderstand	97
7.2.6. Permittivität	100
7.2.7. Fazit aus den Parametervariationen	103
7.3. Anpassung der Impedanzspektren	103
7.4. HTM-B	104
7.4.1. Real- und Imaginärteil	104
7.4.2. Kapazität bei null Volt	106
7.5. α -NPD	108
7.5.1. Real- und Imaginärteil	108
7.5.2. Kapazität bei null Volt	109
7.6. Fazit aus der Anpassung der Impedanzspektren	111
7.7. Dotierabhängigkeit der Anpassungsparameter	112
7.7.1. Anzahl der ionisierten Akzeptormoleküle	112
7.7.2. Barriere am ITO-Kontakt	114
7.7.3. Barriere am Aluminium-Kontakt	116
7.7.4. Lochbeweglichkeit	117
7.7.5. Parallelwiderstand	120
7.7.6. Ladungsträgerverteilung im Bauteil	121
7.8. Mikroskopische Interpretation der Impedanz bei null Volt	123
7.8.1. Analytische Interpretation und Dotierkonzentrationsabhängigkeit von $Z(\omega)$ und C_{ov}	124
7.9. Strom-Spannungs-Kennlinien	129
7.10. Fazit	131

IV. Hole-Only-Bauteile – In-Operando-Betrachtungen	133
8. Experimentelle Untersuchungen für Bauteile im Betrieb	133
8.1. Vorstellung der Lochtransportmaterialien	133
8.1.1. MTDATA	134
8.1.2. TCTA	134
8.1.3. TAPC	135
8.1.4. Vergleich von RIKEN- und UPS-Messungen	137
8.2. Übergang vom P- zum PI-Bauteil für HTM-B	139
8.2.1. Strom-Spannungs-Kennlinien	139
8.2.2. Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien	140
8.3. Zweischichtige Hole-Only-Bauteile	141
8.3.1. Strom-Spannungs-Kennlinien	142
8.3.2. Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien	144
8.4. Fazit	147
9. Anwendung des theoretischen Modelles für Bauteile im Betrieb	147
9.1. Simultane Parametervariation	148
9.1.1. Schichtdicke	148
9.1.2. Barriere an der ITO-Grenzfläche	150
9.1.3. Austrittsarbeit Aluminium	151
9.1.4. Beweglichkeit	153
9.1.5. Ionisationspotential	155
9.1.6. Zustandsdichte	157
9.1.7. Korrelation der Parameter	158
9.2. Parameterextraktion anhand der Strom- und Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien	159
9.2.1. Feldabhängige Beweglichkeit	165
9.3. Spannungs- und Frequenzabhängigkeit der Kapazität	168
9.4. Fazit	170
10. Zusammenfassung	172
Literaturverzeichnis	175
Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	182
Danksagung	183
Lebenslauf	184
A. Anhang	185

1 Einleitung

Durch die halbleitenden Eigenschaften organischer Materialien ist ihre Bedeutung als Funktionsmaterialien in optoelektronischen Anwendungen in der zweiten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts stark angestiegen. Die Materialien erhalten ihre halbleitenden Eigenschaften durch π -konjugierte Systeme und die damit verbundenen Delokalisierung der π -Elektronen. Ein Meilenstein in der Forschung und Entwicklung dieser Materialklasse stellte die Entdeckung der Elektrolumineszenz im Jahre 1960 dar [PKM60]. Ausgehend von dieser Entwicklung und jahrelanger Forschungsarbeit wurden in den Jahren 1986 sowie 1987 der erste funktionsfähige organische Feldeffekttransistor (OFET) von Tsumura et al. präsentiert [TKA86] sowie von Tang bzw. von Tang und van Slyke die organische Solarzelle (OPV) sowie die organische Leuchtdiode (OLED - organic light emitting diode) vorgestellt [Tan86; TV87]. Während OFETs und OPVs bisher noch keine volle Marktreife erreichen konnten, werden OLEDs bereits in Displays und Beleuchtungselementen kommerziell genutzt. So hat IKEA im Jahr 2007 beispielsweise mit der Lampe VITSAND die erste OLED-Lampe in ihr Produktportfolio aufgenommen [Ole]. Auch in Displays werden OLED-Materialien bereits seit vielen Jahren in zahlreichen Produkten angewendet. Samsung setzt beispielsweise seit dem Smartphone *Galaxy S6* standardmäßig OLED-Materialien ein [Sam18].

OLED Bauteile bestehen aus mehreren Schichten organischer Materialien. Jede Schicht ist dabei auf eine spezielle Funktion optimiert, wie beispielsweise der Injektion von Löchern oder Elektronen aus den Elektroden, den Transport der Ladungsträger oder die Rekombination der Ladungsträger unter Bildung eines Exzitons. Die Exzitonen stellen angeregte energetische Zustände dar, welche unter Abstrahlung elektromagnetischer Energie zerfallen können und somit die OLED zum Leuchten bringen. Im Gegensatz zu Flüssigkristallbildschirmen (Liquid Crystal Displays - LCD) benötigen sie daher keine Hintergrundbeleuchtung, da sie durch das Anlegen einer Spannung selbst Licht emittieren (Elektrolumineszenz). Dies führt zu deutlich besseren und satteren Schwarzwerten als bei LCDs. Durch ihre räumliche Abstrahlcharakteristik weisen sie zudem einen größeren Betrachtungswinkel als Flüssigkristallbildschirme auf. Neben ihrer guten Energieeffizienz weisen sie auch eine sehr gute Bildqualität auf und es können hohe Kontraste ermöglicht werden.

Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung aus Kohlenwasserstoffverbindungen bestehen für organische Halbleiter eine schier unbegrenzte Anzahl unterschiedlicher molekularer Designmöglichkeiten. Dadurch können sie beispielsweise hinsichtlich ihrer Transportfähigkeit für Elektronen und Löcher oder einer effizienten Rekombination beider Ladungsträger optimiert werden. Aufgrund ihrer amorphen Struktur bestehen für organische Halbleiter unterschiedliche Herstellungsmöglichkeiten. So können sie beispielsweise aus Lösung mit Hilfe von Lackschleudern (Spincoating) oder durch Druckverfahren (bspw. Inkjet Printing) prozessiert und auf Substrate aufgebracht werden. Diese Technologien ermöglichen die Produktion flexibler elektronischer OLED-Elemente. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, die Materialien durch Erhitzen und thermische Verdampfung im Hochvakuum auf Substrate aufzudampfen, wobei diese Technologie nur für Moleküle mit geringerem Molekulargewichten (*Small Molecules*) verwendet werden kann. Durch diese Herstellungsmöglichkeiten entfallen energieaufwendige Kristallzuchten wie sie beispielsweise bei der Herstellung von Siliziumwafern benötigt werden und die Schichtdicke organischer Materialien beträgt in elektrooptischen Bauteilen nur einige 100 nm. Dadurch bestehen or-

ganische Materialien zusätzlich durch ihre vergleichbare hohe Materialeffizienz. Durch die zahlreichen chemischen Synthesisierungsmöglichkeiten sowie die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten stellt die organische Elektronik ein äußerst interdisziplinäres Forschungsfeld dar. Das akademische Interesse an organischen Halbleitern erstreckt sich daher über zahlreiche Disziplinen wie beispielsweise der Physik, Chemie und Materialwissenschaft bis hin zur Elektro- und Lichttechnik.

Die Effizienz der Bauteile ist von zahlreichen Material- und Bauteilparametern abhängig. So fördern kleine Injektionsbarrieren beispielsweise die Injektion der Ladungsträger aus den Elektroden in das Bauteil und hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten führen zu einer besseren Leitfähigkeit der Materialien. Obwohl die Wichtigkeit dieser Parameter unbestritten ist, gibt es immer noch Unklarheiten über die Mechanismen der physikalischer Prozesse, die sich innerhalb der Bauteile abspielen. Erst im Jahre 2018 wurde beispielsweise ein neuer Ansatz veröffentlicht, der die Dotierabhängigkeit des Ladungstransportes diskutierte [Tie+18]. Auch für die Kontaktbildung und die Größe der Injektionsbarriere durch das Dotieren der Halbleiter werden in der Literatur unterschiedliche Mechanismen diskutiert [Tie+18; Kah+06; Liu+16]. Um diese Parameter quantifizieren zu können, wurden in den vergangenen Jahrzehnten zahlreiche elektrische sowie optische Charakterisierungsmethoden entwickelt und angewendet. Das Ziel dieser Arbeit ist es, ausgehend von den elektrischen Bauteilkennlinien vereinfachter OLED-Bauteil unter Verwendung eines Drift-Diffusions-Modelles dieselbe Informationsbreite zu erlangen, die sonst nur durch der Kombination zahlreicher, unterschiedlicher Messmethoden erlangt werden kann.

2 Motivation

2.1 Ausgangssituation der Arbeit

Diese Arbeit wurde in Kooperation mit der Abteilung *Novel Tools and Methods* der Merck KGaA in Darmstadt erstellt. Da Merck zahlreiche OLED-Materialien zur Anwendung in Displays und Beleuchtungselementen anbietet, zählt die Forschung und Entwicklung sowie Materialcharakterisierung von OLED-Materialien zum Tagesgeschäft. Der Fokus dieser Arbeit liegt in der elektrischen Charakterisierung von Lochtransportmaterialien sowie p-Dotanden zur Anwendung in OLED-Bauteilen.

Für die Charakterisierung neuer Materialien werden diese nach ihrer chemischen Synthese in OLED-Bauteilen hinsichtlich ihres Einflusses auf die Performanz der Bauteile getestet. Dafür durchlaufen die Bauteile einen standardisierten Prozess aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Messungen, aus welchen beispielsweise die externe Quantenausbeute (EQE) ermittelt werden können. Nach dieser Charakterisierung werden die Bauteile einem konstanten Stromfluss ausgesetzt um die Lebensdauer des Bauteils zu ermitteln. Um eine hohe Effizienz zu erreichen werden u. a. geringe Injektionsbarrieren an den Elektroden sowie hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten angestrebt. Da ein vollständiges OLED-Bauteil aus bis zu sieben unterschiedlichen Schichten bestehen kann, sind alle Parameter aus so einem komplexen Bauteil nicht zu bestimmen. Daher werden für die Charakterisierung von Lochtransportmaterialien in der Regel vereinfachte OLED-Bauteile, sogenannte Hole-Only-Bauteile, gebaut und hinsichtlich ihres Strom-Spannungs-Verhaltens untersucht. Diese Bauteile bestehen in der Regel aus zwei Schichten, einer p-dotierten Injektions- sowie einer undotierten Transportschicht. Diese Bauteile weisen aufgrund der energetischen Anpassung an die Kathode eine so geringe Elektroneninjektion auf, dass sie keine Elektrolumineszenz zeigen. Um aus den Strom-Spannungs-Kennlinien Bauteil- und Materialparameter zu bestimmen welche die Performanz bestimmen, werden die Kennlinien in der Regel mit theoretischen Modelle angepasst.

In vorangegangenen Masterarbeiten hat sich gezeigt, dass die Parameter stark miteinander korreliert sind, wodurch dieselbe Strom-Spannungs-Kennlinie mit unterschiedlichen Kombinationen von Parametern beschrieben werden kann [Hey15; Wiß15]. Die Parameterextraktion anhand einer Messung ist daher in der Regel nicht eindeutig. Aus diesem Grund wurden neben den Strom-Spannungs-Messungen auch Impedanzspektroskopie-Messungen durchgeführt, um ebenfalls den Einfluss auf die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien untersuchen zu können. Hierfür wurde die kommerziell erhältliche Software SETFOS der Firma Fluxim AG verwendet. Im Rahmen der Analyse konnten zwar die Strom-Spannungs-Kennlinien quantitativ angepasst werden, ein frequenzabhängiges Maximum innerhalb der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien konnte jedoch nicht ausreichend beschrieben werden. Der Vergleich aus Messung und Simulation ist exemplarisch in Abbildung 1 gezeigt. Zwar konnte die theoretische Beschreibung unter der Berücksichtigung von Ladungsträgerfallen qualitativ verbessert werden, dies war jedoch nur unter Berücksichtigung von sehr kleinen Injektionsbarrieren für Löcher von etwa 80 meV möglich. Typische Injektionsbarrieren für p-dotierte Lochtransportmaterialien liegen jedoch in der Größenordnung von mehreren 100 meV [Tie+18; Pfe+03; Wiß+19]. Die genauere Betrachtung der Simulationsergebnisse ergab außerdem, dass die Ladungsträgerkonzentration im Betrieb nicht über den durch den injizierenden Kontakt vorgegebene Konzentration ansteigen kann. Effekte wie der Abfall der Kapazität bei hohen Spannungen konnten daher nur mit ausreichend kleinen Injektionsbarrieren beschrieben werden. Des

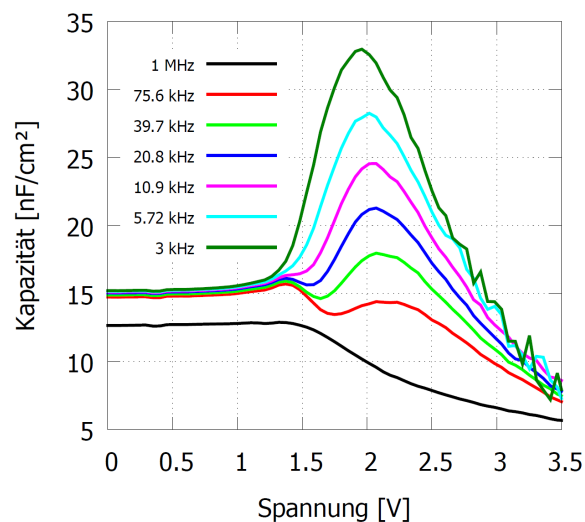
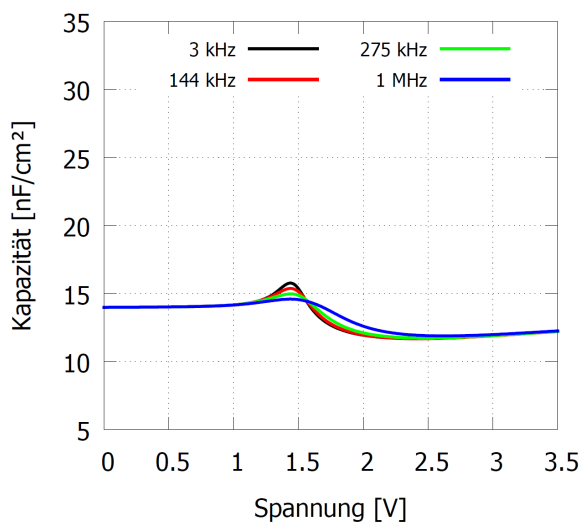


Abbildung 1: Abbildungen aus [Wiß15]. **Links:** Simulierte Kapazitäts Spannungs Kennlinien für unterschiedliche Frequenzen mit der Software SETFOS. Die hier gewählten Parameter wurden aus der Anpassung der Strom Spannungs Kennlinien mit Hilfe des in der Software implementierten Drift-Diffusions-Modelles gewählt. **Rechts:** Gemessene Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien eines Hole-Only-Bauteils mit dem Lochtransportmaterial HTM-B. Die Messung weist ein großes frequenzabhängiges Maximum auf, welches durch das theoretische Modell nicht beschrieben wird.

weiteren wurde innerhalb der Spannungsberechnung des implementierten Modelles nur der elektrische Anteil des Potentials der Ladungsträger berücksichtigt, wohingegen der chemische Anteil nicht mitberücksichtigt wird. Das Resümee aus [Wiß15] war daher, dass eine umfangreiche Untersuchung über die physikalischen Konzepte notwendig ist und die Kontrolle über die korrekte theoretische Beschreibung nur durch die Implementierung eines eigenen Modelles gegeben ist.

2.2 Stand der Literatur

Im folgenden Abschnitt wird ein Überblick über elektrische Charakterisierungsmethoden für organische Halbleiter gegeben. Außerdem werden die in der Literatur diskutierten theoretischen Modelle zur Berechnung des Ladungstransportes in organischen Halbleitern vorgestellt. Zu den am verbreitetsten Methoden zur experimentellen Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeiten von organischen Halbleitern gehört die Anpassung der Raumladungsbegrenzten Ströme an die Strom-Spannungs-Kennlinie (englisch *Space Charge Limited Currents - SCLC*) [Sei+17; CS07; Gao+15]. Für den Fall, dass die Drift der Ladungen dominiert, kann die Drift-Diffusions-Gleichung analytisch gelöst werden. Das daraus resultierende Mott-Gurney-Gesetz kann an die Strom-Spannungs-Kennlinien angepasst werden, wobei die Beweglichkeit den Anpassungs-Parameter darstellt. Da die Strom-Spannungs-Kennlinien nicht immer Raumladungsbegrenzte Ströme aufweisen, ist dieses Gesetz nicht immer gültig.

Weitere Methoden zur Bestimmung der Beweglichkeit sind neben den SCLC-Fits auch *Time of Flight (TOF)* [Boe+03; Cam+91] oder *Charge Carrier Extraction by Linearly Increasing Voltage (CELIV)* Messungen [Gao+15; Lor+10]. Bei der ersteren Methode werden mit Hilfe eines Laserpulses freie Ladungen erzeugt, welche durch das Anlegen eines elektrischen Feldes aus der Schicht extrahiert werden. Aus dem zeitlichen Versatz zwischen Anregungspuls und elektrischem Signal kann die Beweglichkeit be-

stimmt werden. In der CELIV Messung wird eine linear ansteigende Spannungsrampe an ein Bauteil in Sperrrichtung angelegt. Neben dem konstanten Verschiebestrom kann durch die Dotierung oder optische Anregung des Halbleiters eine Überschussladung erzeugt werden, welche zu einem zusätzlichem Stromsignal führt. Anhand dieses Signales kann ebenfalls die Beweglichkeit bestimmt werden.

Eine weitere Messung, mit welcher der Ladungsträgertransport von organischen Halbleitern spannungs- sowie frequenzabhängig charakterisiert werden kann, ist die Impedanzspektroskopie. Mit Hilfe der Messergebnisse können beispielsweise Beweglichkeiten, Grenzflächeneigenschaften sowie Degradationsprozesse innerhalb organischer Leuchtdioden untersucht werden [BBM00; Cas+05; MKR97; Now+10; Sch+15; TM13; Wal+07; Wei+12; Wiß+19].

Da neben guten Transporteigenschaften auch gute Injektionseigenschaften von großer Rolle sind, werden organische Halbleiter häufig dotiert. Im Falle von Lochtransportmaterialien werden daher insbesondere in den Injektionsschichten zusätzliche p-Dotanden eingesetzt [Pfe+03; Sal+16; Olt+09; Olt+12]. Das p-Dotieren verringert zum einen die Injektionsbarrieren und zum anderen erhöht es die Leitfähigkeit der Lochtransportmaterialien. Um die energetische Anpassung der Materialien durch das Dotieren genauer zu untersuchen, können Photoelektronenspektroskopie-Messungen durchgeführt werden. Hierdurch kann die Veränderung der energetischen Niveaus innerhalb des Materiales sowie die Potentialverteilung ermittelt werden [Pfe+03; May+12b]. Mit Hilfe von Absorptionsspektroskopie können zudem die Bildung von intramolekularen Zuständen sowie Radikal-Kationen während des Dotierens untersucht werden [Tie+18; Sal+16].

All diese Messmethoden weisen eine sehr hohe Informationstiefe auf, müssen jedoch auch kritisch betrachtet werden, da sie häufig nicht ohne weitere Überlegungen übertragbar sind. So müssen bei TOF Messungen beispielsweise sehr hohe Schichtdicken im μm -Bereich verwendet werden, wohingegen die Schichtdicken in OLED-Bauteilen häufig nur einige 100 nm betragen. Aufgrund dieser unterschiedlichen Größenordnungen können sich die Beweglichkeiten quantitativ unterscheiden. Auch die Übertragbarkeit von Photoelektronenspektroskopie-Messungen muss kritisch hinterfragt werden. Diese Messungen werden typischerweise im Ultrahochvakuum durchgeführt, wohingegen OLED Bauteile in der Regel aber im Hochvakuum hergestellt werden [Lee+12a]. Da die Adsorption verbleibender Verunreinigungen einen großen Einfluss auf die energetische Anpassung der Materialien auf den Substraten hat, kann der Vergleich mit den elektrischen Bauteilkennlinien herausfordernd sein [HWL11]. Eine direkte Extraktion von Materialparametern aus den Bauteilkennlinien weist den großen Vorteil auf, dass es keine Unterschiede in den experimentellen Rahmenbedingungen gibt.

Es gibt viele Möglichkeiten, den Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern sowie die Injektion theoretisch zu beschreiben. Die unterschiedlichen Methoden bewegen sich von makroskopischen Ersatzschaltbildern bis hin zu mikroskopischen Methoden wie Monte-Carlo oder Master-Equation-Ansätze [Ger+12; MC08; Liu+16; WAB99; Sch+98; Liu+18; Mes+14]. Während die makroskopischen Ansätze typischerweise kurze Berechnungszeiten liefern, weisen sie eine geringere Detailtiefe bezüglich der Mechanismen sowie der Materialparameter auf. Im Ansatz der Ersatzschaltbilder wird das Bauteil durch eine Schaltung von Widerständen, Kondensatoren und Induktivitäten beschrieben, wodurch die physikalischen Prozesse, wie beispielsweise der Ladungsträgertransport sowie die Kontaktbildung, nicht detailliert abgebildet werden. Die mikroskopischen Methoden modellieren den Ladungstransport innerhalb der organischen Halbleiter hingegen auf molekularer Ebene und betrachten den Hüpfvorgang

einzelner Ladungsträger zwischen den Molekülen. Dadurch ergibt sich zwar eine extrem große Detailtiefe, diese erfordert jedoch auch vergleichsweise lange Berechnungszeiten. Eine weitere Methode ist die Drift-Diffusions-Methode, welche sich von der Detailtiefe auf der mesoskopischen Ebene zwischen den zuvor vorgestellten Methoden befindet. Obwohl dieser Ansatz häufig als nicht mechanistisch bezeichnet wird [Liu+18], können der Ladungsträgertransport und die elektrischen Bauteilkennlinien durch makroskopische Materialparameter wie Beweglichkeiten oder Injektionsbarrieren beschrieben werden. Mit Hilfe von geeigneten Beweglichkeitmodellen, wie beispielsweise dem *Extended Gaussian Disorder Model* (EGDM), können die elektrischen Bauteilkennlinien direkt zu den molekularen Eigenschaften verknüpft werden. Außerdem konnte die aus Drift-Diffusions-Simulationen vorhergesagten Potentialverteilungen in OLED-Bauteilen bereits experimentell durch Photoelektronenspektroskopie bestätigt werden [Küh+16b; Küh+17].

Die meisten Publikationen, die sich mit der quantitativen Beschreibung von elektrischen Messungen befassen, beziehen sich dabei lediglich auf die quantitative Beschreibung einer einzelnen Messmethode. So werden entweder die Strom-Spannungs-Kennlinien beschrieben [Bou+09; DCS97; Kor+15], die transiente Entwicklung in zweischichtigen Bauteilen beschrieben oder die Impedanzspektren werden mit Hilfe eines theoretischen Modelles angepasst [MC08; Sch+98; Alt+16]. Es gibt nur wenige Publikationen in denen die Strom-Spannungs sowie die zeitabhängigen Kennlinien kombiniert werden und simultan mit Hilfe eines Drift-Diffusions-Modelles angepasst werden [NZR12]. Die neusten Ergebnisse auf dem Gebiet der Parameterextraktion wurden mit Hilfe des Master-Equation-Ansatzes erzielt, in welchem der stationäre und zeitabhängige Ladungsträgertransport von symmetrischen Hole-Only-Bauteilen aus α -NPD simultan mit Hilfe einer 3D und 1D Master-Equation modelliert wurden [Liu+16]. In dieser Veröffentlichung wurde ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung der zeiteffizienteren eindimensionalen Gleichung mit dem dreidimensionalen Äquivalent präsentiert, was den Master-Equation-Ansatz hinsichtlich der Berechnungsdauer attraktiver macht. Auch für Polyfluorene-basierte Bauteile wurde eine sehr gute Übereinstimmung von Strom-Spannungs und Impedanzspektroskopie-Messungen mit Hilfe einer 3D Master-Equation veröffentlicht [Mes+14]. Nichtsdestotrotz weisen Drift-Diffusions-Simulationen mit Abstand die kürzeste Berechnungszeit auf. Ein Vergleich der durchschnittlichen Rechenzeit aus [Liu+18] ist in Abbildung 2 gezeigt. Während sowohl Master-Equation als auch Monte-Carlo-Simulationen für die Berechnung einzelner Spannungspunkte bis zu einer Stunde benötigen können, werden für die Berechnungen mit Hilfe des Drift-Diffusions-Modelles in der Regel nur wenige Sekunden benötigt. Der Hintergrund, dass die Master-Equation und Monte-Carlo-Simulation auf dem Computer-Cluster der Eindhoven University of Technology durchgeführt wurden und die Drift-Diffusions-Simulationen lediglich auf einem Standard Desktop-Rechner [Liu+18], unterstreicht die Benutzerfreundlichkeit der Drift-Diffusions-Simulationen. Drift-Diffusions-Simulationen stellen daher den besten Kompromiss zwischen Informationstiefe, Kontaktbildung, Ladungstransport und Berechnungszeit dar.

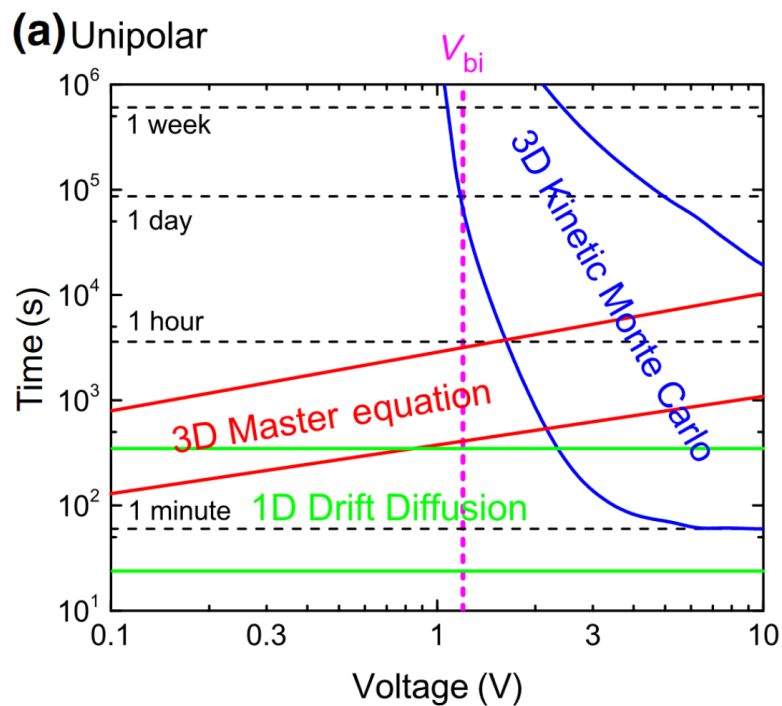


Abbildung 2: Schematischer Vergleich der durchschnittlichen Simulationsdauer des Ladungstransportes bei verschiedenen Spannungen für eine 100 nm dicke Schicht eines organischen Halbleiters aus [Liu+18]. Die Drift-Diffusions-Methode ist für den gesamten Spannungsbereich am effizientesten.

2.3 Aufgabenstellung

Die dieser Arbeit zugrunde liegende Aufgabenstellung stammt aus dem Bereich der Materialentwicklung organischer Lochtransportmaterialien. Die Motivation liegt in der Entwicklung eines numerischen Modelles, mit welchem die elektrischen Kennlinien von organischen Leuchtdioden simuliert werden können und welches zur Extraktion von Performanz bestimmenden Bauteil- und Materialparameter genutzt werden kann. Ziel der Arbeit ist es dabei sowohl stationäre Strom-Spannungs-Messungen als auch die dynamische Impedanzspektroskopie simultan mit einem Satz an Parametern beschreiben zu können.

Der erste Teil dieser Arbeit widmet sich der Herleitung des numerischen Drift-Diffusions-Modelles, mit welchem ausgehend von mesoskopischen Bauteil- und Schichtparametern die elektrischen Kennlinien berechnet werden können. Da sich herkömmliche Drift-Diffusions-Modelle häufig Näherungen bedienen, wie beispielsweise der Berechnung der Spannung ausschließlich aus dem elektrischen Potential der Ladungsträger, wird in diesem Teil eine ausführliche Herleitung diskutiert, welche ausgehend von der Kontaktbildung organischer Halbleiter mit metallischen Elektroden motiviert wird.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Anwendung des numerischen Modelles auf ein einschichtiges Bauteil aus unterschiedlichen Lochtransportmaterialien, in welchen schrittweise die Konzentration des verwendeten p-Dotanden erhöht wird. Ausgehend von der Anpassung der elektrischen Kennlinien soll mit Hilfe des Modelles und der Extraktion der Bauteil- und Materialparameter die Dotierkonzentrations-Abhängigkeit der Bauteil- und Materialparameter untersucht werden. Durch die analytische Beschreibung der Impedanzspektren soll der Mechanismus für die Dotierabhängigkeit der elektrischen Kennlinien geliefert werden. Des Weiteren soll überprüft werden, ob die extrahierten Parameter außerdem die Strom-Spannungs-Kennlinien beschreiben.

Der dritte Teil befasst sich mit der theoretischen Beschreibung von zweischichtigen Hole-Only-Bauteilen aus Injektions- und Transportschicht. Diese Bauteile werden in der Materialentwicklung häufig verwendet, um die Injektions- und Transporteigenschaften von Lochtransportmaterialien zu untersuchen. Anhand dieser Bauteile soll untersucht werden, wie sich unterschiedliche Lochtransportmaterialien sowie eine Schichtdickenvariation auf die Strom-Spannungs sowie Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien auswirken. Durch Anwendung des theoretischen Modelles soll zudem untersucht werden, mit Hilfe welcher Materialparameter diese Unterschiede theoretisch und mechanistisch beschrieben werden können.

Ein übergreifender Diskussionspunkt ist der Vergleich der extrahierten Bauteil- und Materialparametern mit anderen Messmethoden. Daher wurden begleitende Photoelektronenspektroskopie sowie IR-Ellipsometrie-Messungen der betrachteten Lochtransportmaterialien durchgeführt, um die daraus bestimmten elektrischen Parameter mit denen aus dem numerischen Drift-Diffusions-Modell extrahierten Parametern vergleichend diskutieren zu können.

Teil I.

Grundlagen

3 Theoretische Grundlagen

In den folgenden Abschnitten werden die theoretischen Grundlagen organischer Halbleiter und organischer Leuchtdioden vorgestellt.

3.1 Organische Halbleiter

Organische Halbleiter bestehen vorwiegend aus Kohlenwasserstoffverbindungen. Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern auf Silizium- oder Germanium-Basis besitzen sie im Allgemeinen keine Nah- oder Fernordnung und weisen eine amorphe Struktur auf. Ihre Eigenschaften unterscheiden sich daher stark von den Eigenschaften anorganischer Halbleiter.

Die halbleitenden Eigenschaften resultieren aus den mesomeren Grenzstrukturen innerhalb der Moleküle. Diese stellen einen Resonanzfall mehrerer möglicher Bindungskonfigurationen dar. Ein Beispiel für eine solche Grenzstruktur ist in Abbildung 3 anhand des planaren ringförmigen Moleküls Benzol gezeigt. Die Kohlenstoffatome in Benzol liegen in einem sp^2 -hybridisierten Zustand vor. Dabei bilden die $2p_x$ und $2p_y$ -Orbitale mit dem $2s$ -Orbital drei sp^2 -Hybrid-Orbitale, welche in einer Ebene angeordnet sind. In Abbildung 3 sind diese Orbitale gelb markiert. Die sp^2 -Orbitale haben eine große Überlappung und bilden stark lokalisierte σ -Bindungen symmetrisch zur Verbindungsachse der Kohlenstoffatome aus. Senkrecht zu dieser Bindungsebene der sp^2 -Orbitalen verbleibt bei jedem Kohlenstoff ein senkrecht stehendes $2p_z$ -Orbital. Diese überlappen seitlich leicht mit den benachbarten $2p_z$ -Orbitalen, wodurch die im Vergleich zur σ -Bindung schwächere und weniger lokalisierte π -Bindung entsteht. Die π -Elektronen sind daher über das gesamte Molekül delokalisiert, wie in Abbildung 3 pink angedeutet. Die durch die Überlappung entstehenden bindenden π - und antibindenden π^* Molekülorbitale besitzen eine energetische Lücke von 1,5 eV bis 3,0 eV, welche resonant mit dem sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums ist. Organische Halbleiter sind daher oft optisch aktiv [GRP06; Ish+99; BR08]. Aufgrund ihrer Bandlücke sind die Materialien Halbleiter oder Isolatoren. Die niedrige intrinsische Ladungsträgerdichte muss entweder durch Dotierung oder die Injektion von Überschussladungsträgern erhöht werden.

Das energetisch höchste besetzte Molekülorbital (*Highest Occupied Molecular Orbital*) wird als HOMO bezeichnet, das energetisch am niedrigsten gelegene unbesetzte Molekülorbital (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) wird als LUMO bezeichnet. Da aufgrund der amorphen Struktur der Materialien auch die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, die Bindungslängen und -abstände

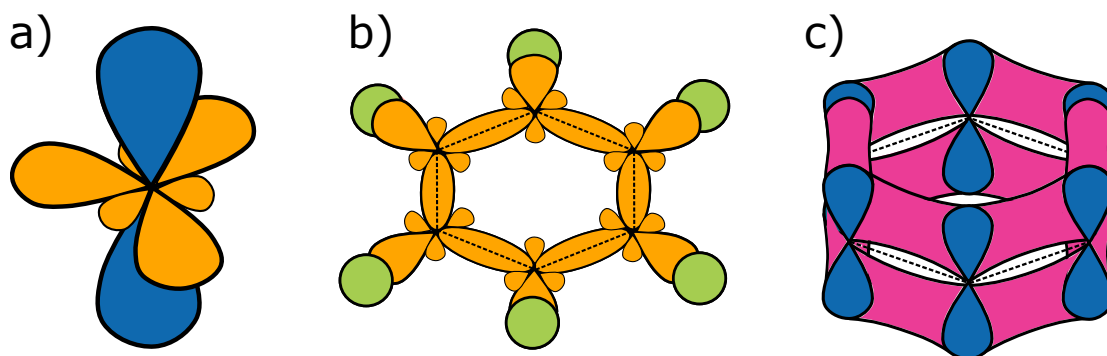


Abbildung 3: a): sp^2 -hybridisierter Zustand eines Kohlenstoff-Atoms wie es in Benzol vorliegt. Das $2s$ -Orbital des Kohlenstoffs hybridisiert mit den p_y - und dem p_x -Orbitalen zu drei sp^2 -Orbitalen (gelb), welche mit jeweils einem Elektron besetzt sind. Senkrecht zu dieser Ebene stehend verbleibt das p_z -Orbital, das mit einem Elektron besetzt ist (dunkelblau).
 b): Sechseckiges Grundgerüst von Benzol. Durch den zur Bindung symmetrischen Überlapp der sp^2 -Hybridorbitale entstehen σ -Bindungen (gelb). Diese bilden ein sechseckiges Grundgerüst und sind durch eine punktierte Linie angedeutet. Die $1s$ -Orbitale der Wasserstoffatome sind grün gefärbt.
 c): π -Bindungen in Benzol. Der seitliche Überlapp der p_z -Orbitale führt zur Delokalisierung der Elektronen über den gesamten Benzolring (pink).

sowie die Polarisations- und Dipolfuktuation statistisch variieren, handelt es sich bei HOMO und LUMO nicht um diskrete Energieniveaus. Sie sind energetisch statistisch verteilt und werden häufig mit Hilfe einer Gaussfunktion beschrieben [WAB99]. Die Ladungsträger bewegen sich in der resultierenden energetischen Landschaft durch einen Hüpfprozess (*Hopping*) zwischen den einzelnen Zuständen weiter.

3.2 Organische Leuchtdioden

Die Funktionsweise einer OLED ist schematisch in Abbildung 4 gezeigt. Hier ist die einfachste aller OLEDs unter idealisierten Bedingungen dargestellt, eine einzelne Schicht eines Materials zwischen zwei Elektroden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten.

Während des Betriebs der OLED beziehungsweise dem Anlegen einer externen Spannung laufen unterschiedliche Prozesse ab. Zunächst werden Ladungsträger, also Löcher von der Anode beziehungsweise Elektronen von der Kathode, in den organischen Halbleiter injiziert. Die Materialien der Elektroden werden dabei so gewählt, dass die Injektionsbarrieren minimiert werden. Ein häufig verwendetes Material für die Anode einer OLED ist Indium Zinn Oxid (ITO), da es zum einen eine große Austrittsarbeit besitzt und zum anderen transparent im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums ist. Somit können geringe Injektionsbarrieren für Löcher erzielt werden und Licht kann aus dem Bauteil ausgekoppelt werden. Als Anodenmaterial bieten sich Materialien mit niedrigeren Austrittsarbeiten wie Magnesium, Calcium oder Aluminium an [BR08; BBM00]. Nach der Injektion von Löchern und Elektronen bewegen sich diese innerhalb des organischen Halbleiters weiter. Treffen Elektronen und Löcher aufeinander, können sie miteinander rekombinieren und einen angeregten Zustand, ein Exziton, bilden. Je nach Kombination des Spins von Loch und Elektron können sich Singulett-Exzitonen ($S=0$) oder Triplett-Exzitonen ($S=1$) bilden. Exzitonen sind elektrisch neutral und werden von elektrischen Feldern nicht beeinflusst, weshalb sie sich lediglich per Diffusion weiter bewegen können. Da Exzitonen eine endliche Lebensdauer

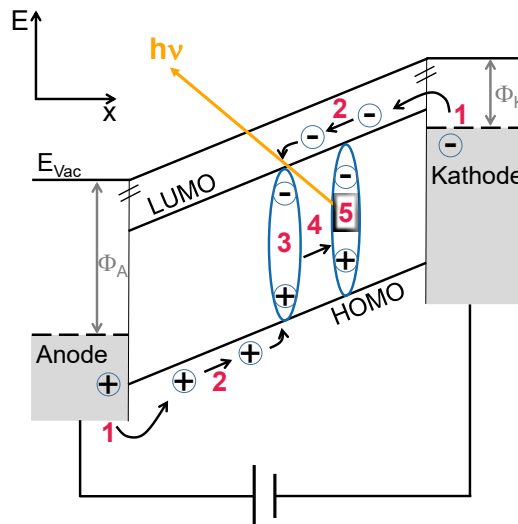


Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer einschichtigen OLED im Betrieb. Zur Vereinfachung sind sowohl HOMO als LUMO als diskretes Niveau skizziert. Φ_A bezeichnet die Austrittsarbeit der Anode, Φ_K bezeichnet die Austrittsarbeit der Kathode. Nachdem die Löcher von der Anode und die Elektronen von der Kathode injiziert werden (1), findet ein Ladungsträgertransport (2) durch das Material statt. Elektronen und Löcher können durch Rekombination einen angeregten Zustand (Exziton) bilden (3), welcher sich per Diffusion durch das Bauteil bewegen kann (4). Das Exziton kann anschließend unter der Ausstrahlung elektromagnetischer Strahlung $h\nu$ zerfallen (5).

haben, können sie unter der Ausstrahlung elektromagnetischer Strahlung $h\nu$ zerfallen.

Um die Effizienz der einzelnen Prozesse zu optimieren, bestehen konventionelle OLEDs nicht nur aus einer Schicht, sondern aus einer Vielzahl einzelner Schichten [BBM00]. So sind beispielsweise für die Injektion und der Transport von Löchern und Elektronen individuelle Schichten vorgesehen. Auch die Rekombinationszone und die Bildung der Exzitonen kann durch eine eigene Schicht und zusätzliche Loch- und Elektronenblockierschichten gezielt gesteuert werden. Die Anzahl der Schichten einer OLED kann daher mehr als sieben betragen.

3.3 Strom-Spannungs-Charakteristika

Da OLEDs flächige Bauteile sind und das Licht von einer Fläche emittiert wird, fließt auch der Strom flächig. Daher wird in der Diskussion der Strom-Spannungs-Charakteristik nicht der Strom I in Abhängigkeit der Spannung U diskutiert, sondern die Stromdichte j . Der spannungsabhängige Verlauf der Stromdichte ist in Abbildung 5 doppeltlogarithmisch schematisch skizziert.

Für geringe Spannungen unterhalb der Einsatzspannung wird die Stromdichte nur durch die intrinsischen Ladungen des organischen Halbleiters getragen. Die Ladungsträger, die zum Transport zur Verfügung stehen sind durch thermische Energie aktiviert oder durch Ionisation einzelner Moleküle vorhanden.

Mit zunehmender Spannung nimmt die Injektion von Ladungen aus den Elektroden zu. Oberhalb der Einsatzspannung steigt die Stromdichte stark an, da hier eine Erhöhung der Spannung zu einer erhöhten Injektion von Löchern und Elektronen aus der Anode beziehungsweise Kathode führt. In der Literatur wird der Stromverlauf in diesem Spannungsbereich anhand von Ladungsträgerfallen diskutiert [MH61;

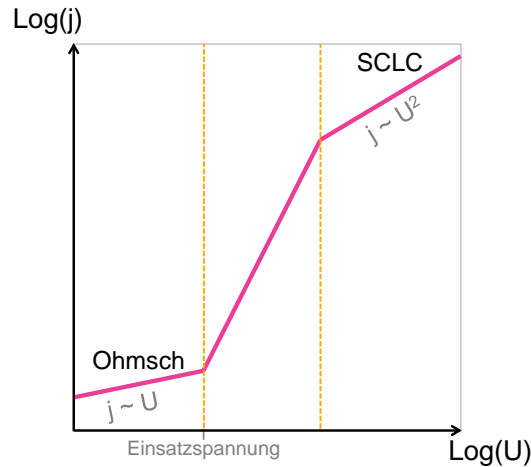


Abbildung 5: Exemplarische Strom-Spannungs-Kennlinie einer OLED in doppeltlogarithmischer Darstellung. Für kleine Spannungen U wird der Strom durch die intrinsische Ladungsträgerdichte getragen und ein linearer Zusammenhang zwischen Spannung U und Stromdichte j ist zu erkennen. Oberhalb der Einsatzspannung wird der Stromfluss durch die Injektion von Ladungen aus den Elektroden dominiert und der Strom steigt um mehrere Größenordnungen an. In diesem Bereich dominiert die Diffusion der Ladungsträger. Für weiter zunehmende Spannungen bildet sich eine Raumladung, welche einen zusätzlichen Beitrag zu der Spannung liefert. In diesem Bereich dominiert die Drift der Ladungsträger. Die Kennlinie flacht ab und die Stromdichte j hängt quadratisch von der Spannung U ab.

SW05]. Diese Ladungsträgerfallen stellen zusätzliche Zustände innerhalb der energetischen Landschaft der Ladungsträger dar, welche energetisch für den Transport bevorzugt sind. Ladungsträgerfallen können aufgrund von Molekülbruchstücken, strukturellen Defekten, teilkristallinen Bereichen im Festkörper oder Verunreinigungen durch Fremdatome entstehen. Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, dass dieser Bereich der Strom-Spannungs-Kennlinie von einer Vielzahl an Parametern abhängt und nicht nur durch Fallenzustände dominiert wird.

Aufgrund der Injektion der Ladungsträger baut sich mit zunehmender Spannung eine Raumladung in dem organischen Halbleiter auf. Diese erzeugt ein elektrisches Feld und liefert einen zusätzlichen Beitrag zu der Spannung, weshalb die Strom-Spannungs-Kennlinien für hohe Spannungen abflachen. Dieser Bereich der Kennlinie wird als Raumladungsbegrenzter Strom (*Space Charge Limited Current*- SCLC) bezeichnet. In diesem Bereich dominiert die Drift der Ladungsträger gegenüber der Diffusion. Unter der Berücksichtigung nur eines Ladungsträgertyps (bspw. Löcher) und einer konstanten Ladungsträgerbeweglichkeit μ reduziert sich die Abhängigkeit der Stromdichte j von dem elektrischen Feld $F(x)$, der Ladungsträgerdichte $p(x)$ zu

$$j = p(x)\mu F(x). \quad (1)$$

Für die Abhängigkeit der Stromdichte j von der Spannung U kann in diesem Fall ein analytischer Ausdruck hergeleitet werden, welcher als Mott-Gurney-Gesetz bezeichnet wird. Unter Einsetzen der Drift-Gleichung in das Gaußschen-Gesetz für eine Dimension

$$\frac{dF}{dx} = \frac{p(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2)$$

und anschließende Integration über die gesamte Bauteilschichtdicke d

$$F(x) \frac{dF(x)}{dx} = \frac{j}{\epsilon_0 \epsilon_r \mu} \implies \int_{F(0)}^{F(x)} F(x) dF(x) = \int_0^x \frac{j}{\epsilon_0 \epsilon_r \mu} dx \quad (3)$$

ergibt sich für das elektrische Feld

$$F(x) = \sqrt{\frac{2j}{\epsilon_0 \epsilon_r \mu}} x. \quad (4)$$

Hier beschreibt ϵ_r die Permittivität des organischen Materials und ϵ_0 die Permittivität des Vakuums. Das elektrische Feld F im SCLC-Bereich ist demnach proportional zu \sqrt{x} . Durch Einsetzen des elektrischen Feldes $F(x)$ in das Gaußsche Gesetz und anschließende Integration entlang der x-Richtung erhält man die Ladungsträgerdichte $p(x)$ im Bauteil zu

$$p(x) = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{dF}{dx} \implies p(x) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2j \epsilon_0 \epsilon_r}{\mu x}}, \quad (5)$$

berechnen, welche proportional zu $\frac{1}{\sqrt{x}}$ verläuft. Mit diesem Ergebnis kann nun durch Integration der Poisson-Gleichung

$$\frac{d^2U}{dx^2} = \frac{p(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (6)$$

über die gesamte Bauteilschichtdicke d die Spannung in Abhängigkeit der Stromdichte berechnet werden

$$U(x) = \int_0^d F(x) dx \implies U(d) = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2j}{\epsilon_0 \epsilon_r \mu}} d^{3/2}. \quad (7)$$

Aus diesem Ausdruck erhält man dann durch einfaches Umformen das Mott-Gurney-Gesetz [WAB99]

$$j(U) = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3}. \quad (8)$$

Das Mott-Gurney-Gesetz beschreibt den Strom in organischen Halbleitern mit konstanter Beweglichkeit μ und ist im SCLC-Bereich gültig.

3.4 Kontaktbildung an Grenzflächen

Bevor die theoretischen Grundlagen der Kontaktbildung von heterogenen Halbleiter-Halbleiter- und Metall-Halbleiter-Grenzflächen vorgestellt wird, wird noch einmal auf den konzeptionellen Unterschied

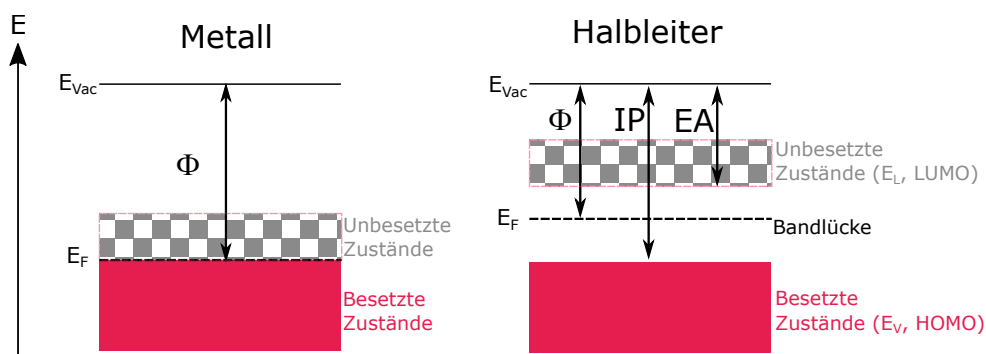


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Banddiagramm eines Metalls und eines Halbleiters. Im Metall sind die Zustände bei 0 K bis zum Fermi-niveau E_F lückenlos besetzt. Im Halbleiter sind die besetzten und unbesetzten Zustände durch eine energetische Bandlücke voneinander getrennt. Das Fermi-niveau E_F liegt im Halbleiter in der Bandlücke. IP

zwischen Metallen und Halbleitern eingegangen. Dieses Niveau ist schematisch in Abbildung 6 dargestellt.

In Metallen sind alle elektronischen Zustände bis zum Fermi-niveau E_F lückenlos besetzt. Oberhalb von E_F sind die elektronischen Zustände bei 0 K unbesetzt und können zum Ladungstransport beitragen. Das Fermi-niveau liegt innerhalb dieses Bandes. Die Energie die aufgewendet werden muss um Elektronen ins Vakuum zu befördern wird als Austrittsarbeit bezeichnet.

In Halbleitern sind die besetzten und unbesetzten elektronischen Zustände durch eine energetische Bandlücke voneinander getrennt. Das energetisch niedrigste, vollbesetzte Band wird als Valenzband bezeichnet. Das energetisch niedrigste Band mit unbesetzten Zuständen wird als Leitungsband bezeichnet. Bei organischen Halbleitern werden an dieser Stelle HOMO und LUMO als korrespondierende Begriffe verwendet. Das Fermi-niveau liegt in der Bandlücke und besitzt in Halbleitern eine statistische Bedeutung. Es gibt die Energie an, bei der die elektronischen Zustände mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % besetzt sind. Im Gegensatz zu Metallen wird bei Halbleitern daher zwischen unterschiedlichen Größen wie Austrittsarbeit, Ionisationspotential und Elektronenaffinität unterschieden. Das Ionisationspotential (IP) bezeichnet die minimale Energie, die aufgewendet werden muss um, ein Elektron aus dem Festkörper ins Vakuum anzuregen. Als Elektronenaffinität (EA) hingegen wird die Energie bezeichnet, welche frei gesetzt wird, sobald ein Elektron den energetisch am tiefsten liegenden, unbesetzten Zustand des Festkörpers hinzugefügt wird. Die Austrittsarbeit von Halbleitern ist demnach über den energetischen Abstand zwischen Fermi-niveau und der Vakuumsenergie der Elektronen.

Da OLEDs aus mehreren Schichten bestehen, existieren innerhalb eines Bauteils zahlreiche Grenzflächen. Nicht nur die Injektionseigenschaften sondern auch der Ladungstransport werden maßgeblich durch die Grenzflächeneigenschaften bestimmt. Die Kontaktbildung heterogener Halbleitergrenzflächen basiert dabei auf der Anpassung der Fermi-niveaus der beteiligten Materialien im thermodynamischen Gleichgewicht. Die zugrundeliegenden physikalischen Prozesse können mit Hilfe eines Dreischrittmodells, welches auf dem Schottky- und Andersonmodell basiert, erklärt werden [W.39; R.L60; Sch+99]. Die Kontaktbildung für zwei heterogene organische Halbleiter ist in Abbildung 7 dargestellt.

Zunächst gleichen sich die Vakuumsniveaus an. Die daraus resultierende Differenz der Fermi-niveaus ist die maßgebliche Triebkraft für den Ladungstransfer an der Grenzfläche. Die Differenz der Fermi-niveaus

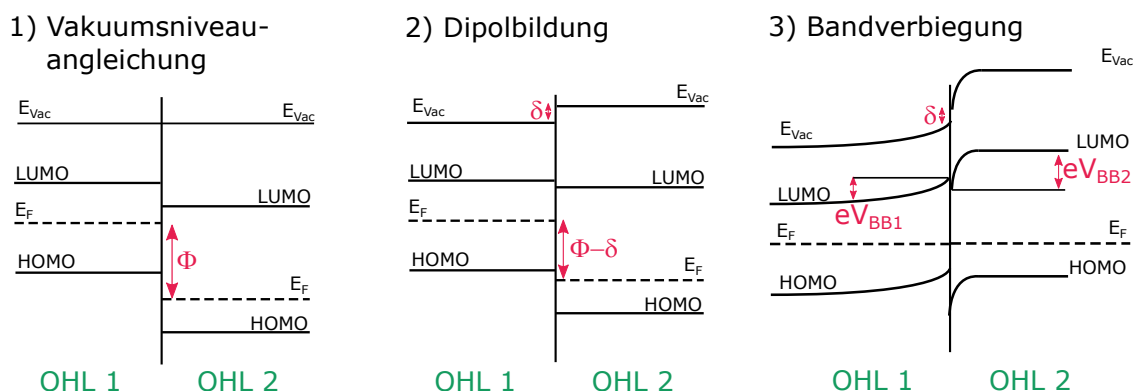


Abbildung 7: Dreischrittmodell der Kontaktbildung von heterogenen organischen Halbleitern (OHL). Zunächst kommt es zu einer Angleichung des Vakuumniveaus. Die sich dabei einstellende Differenz der Austrittsarbeiten Φ stellt die Treibkraft für den Ladungstransfer an der Grenzfläche dar. Diese Differenz kann durch die Ausbildung von Grenzflächendipolen δ modifiziert werden. Die verbleibende Differenz der Austrittsarbeiten wird anschließend über einen Ladungstransfer ausgeglichen.

kann durch die Bildung eines Grenzflächendipols δ verringert werden. Der Ursprung dieses Grenzflächendipols kann in ungebundenen Oberflächenzuständen oder der chemischen Wechselwirkung beider Halbleiter liegen. Die unter Berücksichtigung des Grenzflächendipols verbleibende Differenz der Fermi-niveaus wird dann im letzten Schritt durch einen Ladungstransfer über die Grenzfläche der beiden Halbleitern ausgeglichen. Die Voraussetzung für diesen Ladungstransfer sind umladbare Zustände innerhalb der organischen Halbleiter. Als Resultat dieses Ladungstransfers können in den organischen Halbleitern großflächige Raumladungszonen entstehen. Der Wert der Bandverbiegung eV_{BB} wird dabei maßgeblich von der Differenz der Austrittsarbeiten der organischen Halbleiter bestimmt.

Liegt anstelle einer Grenzfläche von zwei heterogenen organischen Halbleitern die Grenzfläche eines organischen Halbleiters mit einem Metall vor, so wird dieser Kontakt als Schottky-Kontakt bezeichnet. Dieser Spezialfall ist in Abbildung 8 für einen organischen Halbleiter mit n-Charakter ohne die Ausbildung des Grenzflächendipols δ gezeigt. Im Gegensatz zu dem organischen Halbleiter sind im Metall genügend freie Ladungsträger vorhanden, um den Ladungsübertrag an der Grenzfläche in der obersten

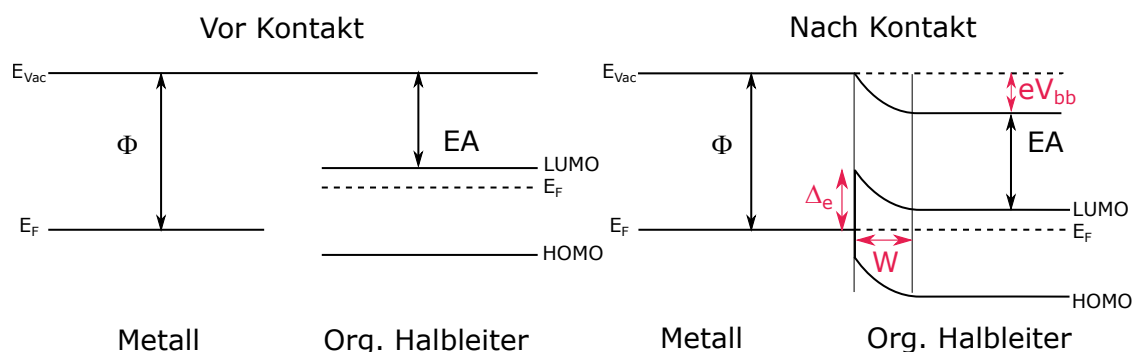


Abbildung 8: Schottkykontakt eines Metalls mit einem organischen Halbleiter mit n-Charakter ohne Grenzflächendipol. Da in dem Metall genügend freie Ladungsträger zur Verfügung stehen, kann der Ladungsübertrag in der obersten Atomlage abgeschirmt werden. Die Bandverbiegung ist daher nur im Halbleiter ausgeprägt.

Atomlage abzuschirmen. Daher tritt in dem Metall keine Bandverbiegung auf. Im organischen Halbleiter hingegen verbleiben nach dem Übertrag von Elektronen die positiven Rumpfatome der Dotanden, welche eine Raumladungszone mit der Breite W und Potentialabfall eV_{bb} verursachen. Die resultierende Injektionsbarriere Δ_e in den organischen Halbleiter ergibt sich in Abwesenheit von Grenzflächendipolen aus der Differenz der Austrittsarbeit Φ des Metalls und der Elektronenaffinität des organischen Halbleiters.

3.5 Dotierung organischer Halbleiter

Die elektrische Dotierung von organischen Halbleitern ist eine etablierte Methode um die Leistungsfähigkeit organischer Leuchtdioden zu verbessern. Dabei werden passende Dotanden in das organische Material eingefügt. Durch die Dotierung können zum einen die Injektionsbarrieren für die Ladungsträger an den Elektroden verringert und zum anderen die Leitfähigkeit

$$\sigma = e \cdot p(x) \cdot \mu \quad (9)$$

erhöht werden [Sal+16; Olt+09; Olt+12; Wiß+19]. Das Ziel der Dotierung ist dabei die Erhöhung der Ladungsträgerdichte $p(x)$.

Man unterscheidet generell zwischen n-Dotierung und p-Dotierung, welche sich bezüglich des Ladungstransfers unterscheiden. Wird von dem Dotand ein Elektron abgegeben, welches anschließend am Ladungstransport teilnimmt, spricht man von n-Dotierung. Wird ein Elektron von dem Dotanden aufgenommen, wodurch ein freies Loch auf der Matrix entsteht, spricht man von p-Dotierung [Kah+06; Tie+18]. Dafür muss bei der p-Dotierung das LUMO des p-Dotanden energetisch unterhalb des HOMO der Matrix liegen, bei der n-Dotierung wiederum muss das LUMO des Dotanden energetisch unterhalb des HOMO der Matrix liegen. Diese Situation ist auf der linken Seite von Abbildung 9 dargestellt. In dieser Erklärung ist der Ladungstransfer ausgeschlossen, wenn die Dotanden nicht die erforderlichen Energieniveaus aufweisen.

In der Literatur wurden jedoch auch bei Materialkombinationen, bei denen die für einen Ladungstransfer notwendige relative Lage von HOMO und LUMO zueinander nicht erfüllt ist, Ladungstransfer beobachtet. Daher scheint eine weitere Triebkraft für den Ladungstransfer zu existieren., wenn Phasengemische vorliegen Alternative Erklärungen für den Ladungstransfer zwischen Matrix und Dotand beziehen sich hier auf die relative Position der Fermi-niveaus von Matrix- und Dotand-Phase zueinander [May+12b]. Diese Situation ist in der rechten Seite von Abbildung 9 dargestellt. Ist die Austrittsarbeit der Matrix

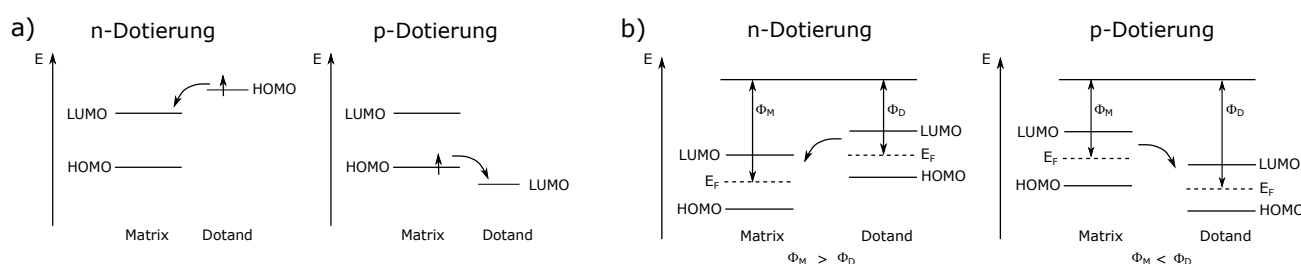


Abbildung 9: a): P- und n-Dotierung aufgrund der energetischen Positionen von LUMO und HOMO der Matrix und des Dotanden. b): P- und n-Dotierung aufgrund der energetischen Position der Fermi-niveaus von Matrix und Dotand.

Φ_M größer als die Austrittsarbeit des Dotanden Φ_D kommt es demnach zu einem Ladungsübertrag vom Dotand auf die Matrix (n-Dotierung).

Beide Mechanismen führen zu einem Anstieg der freien Ladungsträger im Bauteil und werden in der Literatur diskutiert. Da anhand der Differenz der Fermi-niveaus zueinander der Ladungstransfer für eine deutlich größere Anzahl an Materialkombinationen korrekt vorhergesagt werden kann, stellt dieser Mechanismus die physikalisch fundiertere Erklärung dar, falls Kompositstrukturen gebildet werden.

Die Erhöhung der Ladungsträgerdichte kann einen Einfluss auf die Beweglichkeit μ der Ladungsträger haben. In der Literatur wurde beispielsweise ein Anstieg von μ aufgrund der Passivierung von tieferenergetischen Fallenzuständen oder eine Reduktion der Hopping-Barriere zwischen benachbarten Zuständen diskutiert [Kah+06; Olt+12; Kor+15; Tie+18].

4 Experimentelle Methoden

In den folgenden Abschnitten werden die experimentellen Methoden vorgestellt, welche im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung und Charakterisierung der organischen Halbleiter verwendet wurden.

4.1 Herstellung von OLED-Bauteilen

Die Hole-Only-Bauteile wurden im Reinraum der Merck KGaA in Darmstadt hergestellt. Bevor die organischen Materialien durch thermische Bedampfung auf die Substrate aufgebracht wurden, wurden diese zunächst in einem Reinraum der Klasse 100 gereinigt. Die Substrate bestehen aus Glas, auf welchem 50 nm dickes Indium Zinn Oxid (ITO) vorstrukturiert¹ ist. Die Substrate sowie das schrittweise Vorgehen zum Herstellen der Bauteile ist schematisch in Abbildung 10 gezeigt. Zuerst wurden die Substrate nass-

¹ OPT Science Co. Ltd.

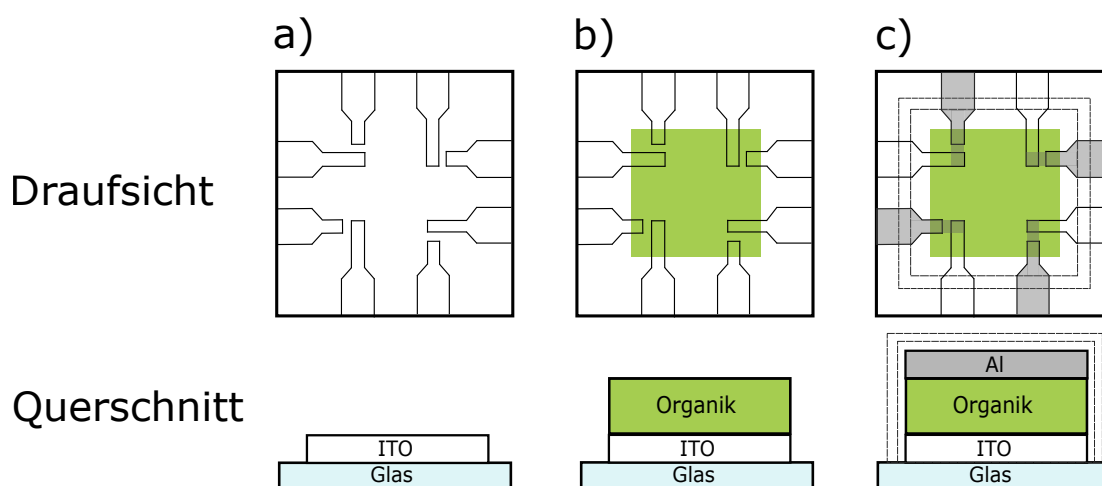


Abbildung 10: Schematische Darstellung der schrittweisen Herstellung eines OLED Bauteils. In der oberen Reihe ist die Draufsicht auf das Bauteil gezeigt, die untere Reihe zeigt den Querschnitt eines exemplarischen Pixels. Auf das gereinigte Substrat mit vorstrukturierten 50 nm dicken ITO-Anoden (a) werden im Hochvakuum die organischen Schichten (b) mit Hilfe von thermischer Bedampfung aufgebracht. Anschließend wird eine Aluminium-Kathode aufgedampft und das Bauteil unter Stickstoff-Atmosphäre zum Schutz vor äußeren Einflüssen versiegelt (c).

chemisch mit einer Mischung aus Extran[®] AP 17 und Deconex[®] OP 172 gereinigt und anschließend für 15 Minuten unter 250°C auf einer Heizplatte erhitzt. Die gereinigten Substrate wurden anschließend über eine Glovebox in die Bedampfungsanlage geschleust. Als Bedampfungsanlage wurde ein Clustertool der Firma Sunic System Co., Ltd verwendet. Das Clustertool besteht aus sternförmig angeordneten Kammern zur Vorbehandlung der Substrate mit Hilfe von Argon-, Sauerstoff- oder Stickstoff-Plasma, zur thermischen Bedampfung organischer Materialien sowie zur thermischen Bedampfung der Aluminium-Kathode. Über einen zentralen Roboterarm können die Substrate zwischen den einzelnen Kammern bewegt werden ohne das Vakuum zu verlassen. Bevor das organische Material verdampft wurde, wurde die Oberfläche der Substrate für zwei Minuten einem Argon-Plasma ausgesetzt und organische Verunreinigungen dadurch entfernt. Anschließend wurden die organischen Materialien bei einem Druck von 10^{-7} mbar aufgedampft. Sowohl das Lochtransportmaterial als auch der p-Dotand wurden mit einer Netto-Rate von 1 Å/s aufgedampft. Anschließend wurde eine 100 nm dicke Aluminium-Kathode mit einer Rate von 5 Å/s aufgebracht. Durch den Überlapp der ITO-Anoden und Aluminium-Kathoden entstehen pro Substrat vier Pixel mit einer aktiven Fläche von je $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$. Bevor die Bauteile charakterisiert wurden, wurden sie unter Stickstoff-Atmosphäre in der Glovebox mit Hilfe eines Epoxidharz-Klebstoffes und Verkapselungsglas versiegelt.

4.2 Strom-Spannungs-Messungen

Eine der Hauptcharakterisierungsmethoden für OLEDs ist die Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinie. Da es sich bei OLEDs um flächige Bauteile handelt, wird hier jedoch anstatt des Stromes die Stromdichte j aufgetragen und in Abhängigkeit der angelegten Spannung diskutiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Strom-Spannungs-Kennlinien mit Hilfe des Messgerätes Organic Material Analyzer (OMA)² aufgenommen. Dieses Messgerät besitzt eine Temperatur-gesteuerte Wayne Kerr 6510 LCR Einheit, mit welcher die Strom-Spannungs-Kennlinien mit Hilfe einer Vierpunktmessung aufgenommen werden konnten. Außerdem konnte die Temperatur gezielt eingestellt werden, wodurch die Strom-Spannungs-Charakterisierung bei einer konstanten Temperatur von 293 K durchgeführt wurde. Um bei dem Anlegen der entsprechenden Spannung einen stationären Zustand zu messen, wurde der fließende Strom erst nach einer Wartezeit von 200 ms aufgenommen.

4.3 Impedanzspektroskopie

Bei der Impedanzspektroskopie-Messung wird eine modulierte Spannung $U(t)$ an das zu untersuchende Bauteil angelegt und der resultierende Stromfluss gemessen. Das Messprinzip ist schematisch in Abbildung 11 gezeigt. Die Spannung $U(t)$ besteht aus einer konstanten Bias-Spannung U_{dc} sowie einer sinusförmigen Wechselspannung mit Amplitude U_{ac} und Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$

$$U(t) = U_{dc} + U_{ac} \exp(i \omega t). \quad (10)$$

Dabei muss die Amplitude der sinusförmigen AC-Spannung so klein sein, dass die Antwort des Systems linear ist beziehungsweise der resultierende Strom ebenfalls sinusförmig. Im Rahmen dieser Arbeit betrug U_{ac} 50 mV. Der resultierende Strom

² Sim4Tec GmbH

$$I(t) = I_{dc} + I_{ac} \exp(i(\omega t + \Delta\phi(\omega))) \quad (11)$$

besitzt einen konstanten DC-Anteil I_{dc} , eine Amplitude I_{ac} und kann um eine Phasenverschiebung $\Delta\phi(\omega)$ gegenüber der angelegten Spannung $U(t)$ verschoben sein. Um aus der angelegten Spannung und dem resultierenden Strom die Impedanz des Bauteils als Funktion der Kreisfrequenz ω ausdrücken zu können, kann mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes aus den Fourier-Transformierten die Impedanz berechnet werden

$$Z(\omega) = \frac{\mathcal{F}\{U(t)\}}{\mathcal{F}\{I(t)\}} = \frac{U_{ac}}{I_{ac}} \exp(i \Delta\phi(\omega)) = |Z(\omega)| \exp(i \Delta\phi(\omega)) = \sqrt{\Re(Z(\omega))^2 + \Im(Z(\omega))^2} \quad (12)$$

wobei $|Z(\omega)|$ die Amplitude, $\Re(Z(\omega))$ den Realteil und $\Im(Z(\omega))$ den Imaginärteil der Impedanz darstellen. Die mathematische Formulierung deutet bereits an, dass im Rahmen der Impedanzspektroskopie eine Vielzahl an Darstellungsmöglichkeiten möglich sind. So kann beispielsweise die Phasenverschiebung $\Delta\phi$, der Realteil $\Re(Z(\omega))$ und der Imaginärteil $\Im(Z(\omega))$ als Funktion der Spannung und der Frequenz dargestellt werden. Darüber hinaus kann ebenfalls die Leitfähigkeit oder auch Konduktanz $G(\omega)$ sowie die Kapazität des charakterisierten Bauteils $C(\omega)$ betrachtet werden. Diese Größen leiten sich aus der Admittanz $Y(\omega)$

$$\frac{1}{Z(\omega)} = Y(\omega) = G(\omega) + i\omega C(\omega), \quad (13)$$

dem Kehrwert der Impedanz $Z(\omega)$ ab. Daher ermöglicht die Impedanzspektroskopie die Kapazität eines Bauteils in Abhängigkeit der Spannung und Frequenz zu untersuchen

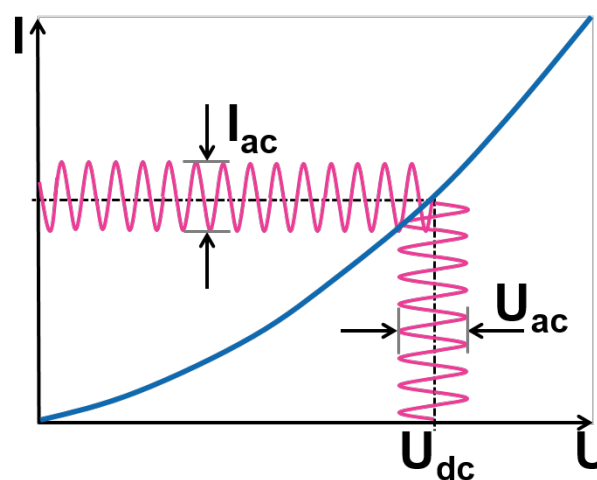


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Impedanzspektroskopie-Messung. Solange die Amplitude U_{ac} (pink) klein genug ist antwortet das System linear und der resultierende Strom ist ebenfalls sinusförmig. Der resultierende Strom $I(t)$ kann eine Phasenverschiebung $\Delta\phi$ gegenüber der Spannung $U(t)$ aufweisen.

$$C(\omega) = -\frac{1}{\omega} \cdot \frac{\Im(Z(\omega))}{\Im(Z(\omega))^2 + \Re(Z(\omega))^2} \quad (14)$$

Aufgrund der vielfältigen Darstellungsmöglichkeiten stellt die Impedanzspektroskopie eine weit verbreitete Charakterisierungsmethode in der organischen Elektronik dar. Mit ihr können beispielsweise Leitfähigkeiten, Grenzflächendipole oder Ladungsträgerfallen charakterisiert werden [NSL07; Pah+13; Wiß+19; Tie+18].

Die Impedanzspektroskopie-Messungen wurden im Rahmen dieser Arbeit zum einen mit dem *Organic Material Analyzer* (OMA) der Firma Sim4Tec durchgeführt, welcher für Frequenzen von 100 Hz bis 1 MHz ausgelegt ist. Des Weiteren wurden Messungen mit dem Messgerät *PAIOS* der Firma Fluxim AG durchgeführt, da dieses Messgerät auch für Frequenzen unterhalb von 100 Hz ausgelegt ist. Das verwendete Messgerät ist bei den entsprechenden Messungen angegeben.

4.3.1 Ultrahochvakuumssystem

Die Messungen mittels Photoelektronenspektroskopie (PES) wurden am InnovationLab in Heidelberg von Paula Connor und Markus Frericks durchgeführt. Dafür wurde das Clustertool des dortigen Reinraums genutzt, in welchem neben der PES-Einheit noch weitere Messmethoden integriert sind wie beispielsweise ein IR-Spektrometer, ein Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscopy - AFM) oder eine Kammer zur Herstellung von organischen Schichten mittels thermischer Verdampfung. Der Aufbau des Clustertools ist in Abbildung 12 gezeigt.

Der große Vorteil des Clustertools liegt in der Verbindung der zahlreichen Messmethoden miteinander. Da alle Kammern einen Basisdruck von 10^{-8} mbar besitzen, konnten die Proben ohne eine Unterbre-

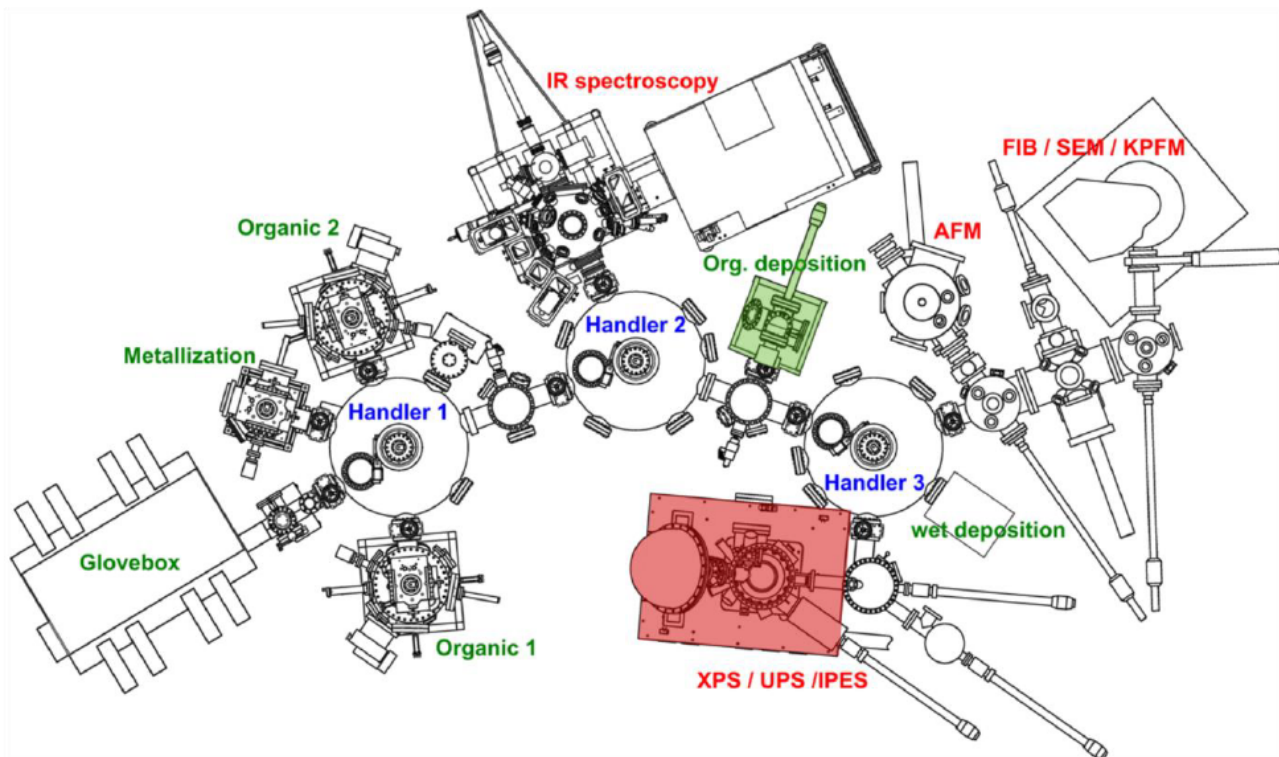


Abbildung 12: Aufbau des Clustertools am InnovationLab.

chung des Vakuums zunächst hergestellt und anschließend charakterisiert werden. Zur Herstellung der Schichten des organischen Materials wurde die grün gefärbte Kammer aus Abbildung 12 verwendet. Als Substrat wurde Glas verwendet, welches mit 150 nm leitfähigen Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtet ist. Das Substrat wurde vor der Bedampfung zunächst außerhalb des Clustertools für 10 Minuten in einem Aceton-Ultraschallbad gereinigt. Dieser Reinigungsschritt wurde anschließend mit Isopropanol wiederholt. Nach dem Einschleusen des Substrates wurde die ITO-Oberfläche mit Hilfe von Ar^+ -Ionen in der XPS-Kammer für zwei Minuten geätzt, um verbleibende organische Verunreinigungen zu entfernen. Anschließend wurde die Probe mit Hilfe des Transfersystems in die Bedampfungskammer transferiert. In der Bedampfungskammer befinden sich acht Quellen, welche aus Al_2O_3 Tiegeln mit einem darum gewickelten Heizdraht aus Tantal bestehen. Durch eine Erhöhung des Stromflusses durch die auferlegte Spannung kann die Temperatur der Quelle und somit die Bedampfungsrate eingestellt werden. Die Kalibrierung der Quelle ist detailliert in [Con16] beschrieben. Anschließend wurde die Probe mit Hilfe des Probenträgers in die rot markierte Kammer transferiert und mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie charakterisiert.

4.4 Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoelektronenspektroskopie wird der photoelektrische Effekt ausgenutzt [Kle+08]. Das schematische Messprinzip ist in der linken Seite von Abbildung 13 gezeigt. Das zu untersuchende Material wird mit Ultraviolett- (Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie, kurz UPS) oder Röntgenstrahlung (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, kurz XPS) bestrahlt, wodurch Elektronen angeregt werden und die Probe verlassen. Je nach Ursprungsorbital der Elektronen besitzen diese unterschiedliche kinetische Energie, die detektiert wird. Hierfür muss die Messung im Ultrahochvakuum durchgeführt werden. Die aus der Messung entstehenden Spektren dienen der Analyse der chemischen Zusammensetzung sowie der Charakterisierung der elektronischen Struktur der untersuchten Materialien. Die Oberflächensensitivität der Messung liegt für organische Halbleiter zwischen 1-10 nm.

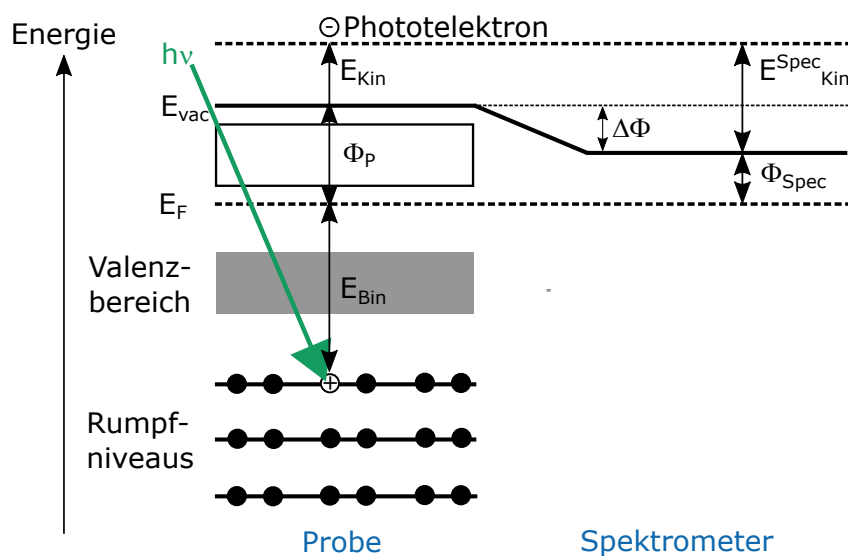


Abbildung 13: Schematisches Messprinzip der Photoelektronenspektroskopie. Durch das Einstrahlen von Licht mit der Energie $h\nu$ werden Photoelektronen mit unterschiedlichen kinetischen Energien E_{kin} emittiert.

Da es sich bei dem photoelektrischen Effekt um einen elastischen Stoßprozess handelt, bleibt die Energie erhalten und die Energie des einstrahlenden Lichtes $h\nu$ teilt sich in die Bindungsenergie E_{Bin} , die Austrittsarbeit der Probe Φ_p sowie die kinetische Energie E_{Kin} der Photoelektronen auf:

$$h\nu = E_{\text{Bin}} + \Phi_p + E_{\text{Kin}} \iff E_{\text{Bin}} = h\nu - \Phi_p - E_{\text{Kin}} \quad (15)$$

In dieser Gleichung ist die Austrittsarbeit der Probe Φ_p unbekannt, weshalb die Bindungsenergie der Photoelektronen nicht ohne weiteres bestimmt werden kann. An dieser Stelle kann man nutzen, dass die Probe leitend mit dem Spektrometer verbunden ist und sich im thermodynamischen Gleichgewicht die Fermi-niveaus anpassen. Diese Anordnung ist in Abbildung 13 schematisch dargestellt. Da sich aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Probe und des Spektrometers ein Kontaktpotential $\Delta\Phi$ ergibt, ist die kinetische Energie $E_{\text{Kin}}^{\text{Spec}}$ die am Spektrometer gemessen wird um dieses Kontaktpotential modifiziert

$$E_{\text{Kin}}^{\text{Spec}} = E_{\text{Kin}} + (\Phi_p - \Phi_{\text{Spec}}) \iff E_{\text{Kin}} = E_{\text{Kin}}^{\text{Spec}} - (\Phi_p - \Phi_{\text{Spec}}). \quad (16)$$

Der Vergleich von Gleichung (15) und Gleichung (16) zeigt, dass die Bindungsenergie E_{Bin} damit unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe Φ_p ist

$$E_{\text{Bin}} = h\nu - \Phi_p - [E_{\text{Kin}}^{\text{Spec}} - (\Phi_p - \Phi_{\text{Spec}})] \quad (17)$$

$$= h\nu - E_{\text{Kin}}^{\text{Spec}} - \Phi_{\text{Spec}}. \quad (18)$$

Die Austrittsarbeit des Spektrometers Φ_{Spec} kann wiederum durch die Messung einer sauberen Metallprobe bestimmt werden. Durch diese Anordnung ist es möglich, die Bindungsenergie der Photoelektronen relativ zur Lage von E_F ohne vorherige Kenntnis der Austrittsarbeit der Probe Φ_p zu bestimmen. Für die energiedispersive Trennung der Photoelektronen wurde ein konzentrisch hemisphärischer Analysator (CHA=concentric hemispherical analyzer) verwendet [Kü16].

Um aus den Spektren die Austrittsarbeit der Probe bestimmen zu können, kann man eine zusätzliche Vorspannung anlegen. Dadurch können die Elektronen, welche die Probe gerade eben verlassen können, also eine kinetische Energie von null besitzen, trotzdem mit Hilfe des Analysators detektiert werden. In diesem Fall reicht die Lichtenergie $h\nu$ gerade aus um sich auf die Bindungsenergie E_{Bin} und die Austrittsarbeit Φ_p aufzuteilen und es gilt

$$h\nu = E_{\text{bin}} + \Phi_p. \quad (19)$$

Für höhere Bindungsenergien ist im Spektrum eine scharfe Kante zu erkennen, da keine Elektronen mehr angeregt werden und die Probe verlassen können. Diese Kante beziehungsweise Bindungsenergie wird als Sekundärelektronenkante (SEK) bezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Spannung von -3,0V verwendet, die gemessene Position der Sekundärelektronenkante wird um diese angelegte

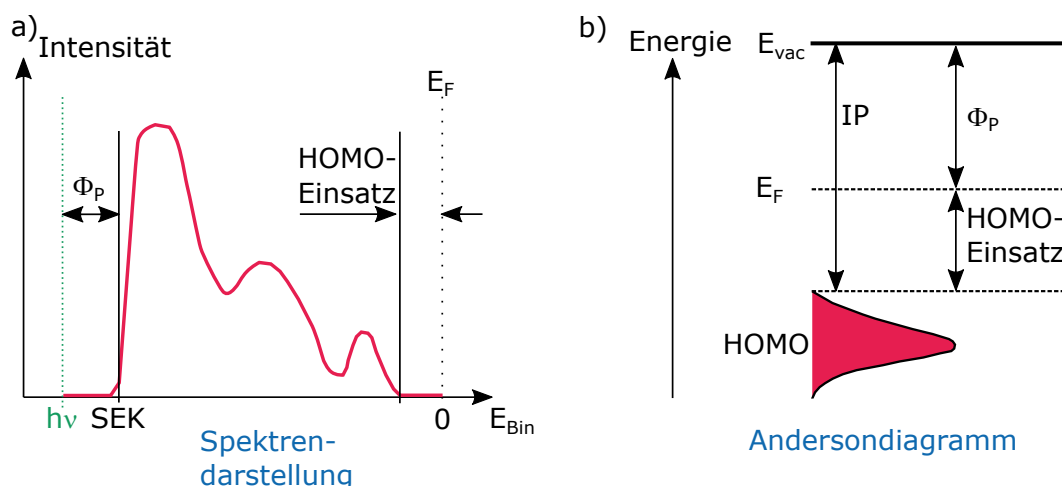


Abbildung 14: a): Schematische Darstellung eines Valenzbandspektrums, welches mit Hilfe von UPS-Messung unter Anlegung einer Vorspannung aufgenommen werden kann. Aus der Lage der Sekundärelektronenkante (SEK) und der HOMO-Einsatzkante kann die Austrittsarbeit Φ_p sowie das Ionisationspotential IP bestimmt werden. **b):** Andersondiagramm des Valenzbandspektrums.

Spannung korrigiert. Anschließend kann mit Hilfe der HOMO-Einsatzkante und der Austrittsarbeit Φ_p das Ionisationspotential IP der Probe bestimmt werden:

$$\Phi_p = h\nu - \text{SEK} \quad (20)$$

$$\text{IP} = E_B(\text{HOMO}) + \Phi_p \quad (21)$$

Für die UPS-Messung wird eine Heliumgasentladungslampe zur Erzeugung der UV-Strahlung verwendet. Dabei werden die Spektren mit einer Energie von 21,22 eV (HeI) gemessen. Für die XPS-Messung wird eine AlK_α -Strahlung mit einer Energie von 1486,6 eV verwendet [Kle+08]. Die daraus resultierenden Prozesse sind für beide Messungen identisch. Die UPS-Messung besitzt jedoch einen größeren Wirkungsquerschnitt für den Valenzbereich. Mit der höheren Energie der XPS-Messung können hingegen auch die Rumpfniveaus der Materialien gemessen werden, wodurch auch quantitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Materialien gemacht werden können.

Eine schematische Darstellung einer Messung inklusive Auswertung ist in Abbildung 14 gezeigt.

4.5 RIKEN-Messung/Phototelectron Yield Spectroscopy

Die Photoelektronenspektroskopie kann nicht nur im Vakuum, sondern auch unter Atmosphäre durchgeführt werden. Aufgrund der reduzierten mittleren freien Weglänge der Photoelektronen in der Atmosphäre geht jedoch die Information über die kinetische Energie verloren. Für organische Materialien kann daher nur das Ionisationspotential und nicht die Austrittsarbeit bestimmt werden. Diese Form der Photoelektronenspektroskopie wird auch als *Photoelectron Yield Spectroscopy* (PYS) bezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die PYS-Messungen in den Laboren der Merck KGaA in Darmstadt mit dem patentierten Messverfahren des Surface Analyzer AC-3 der Firma RIKEN KEIKI Co., Ltd. durchgeführt. Die

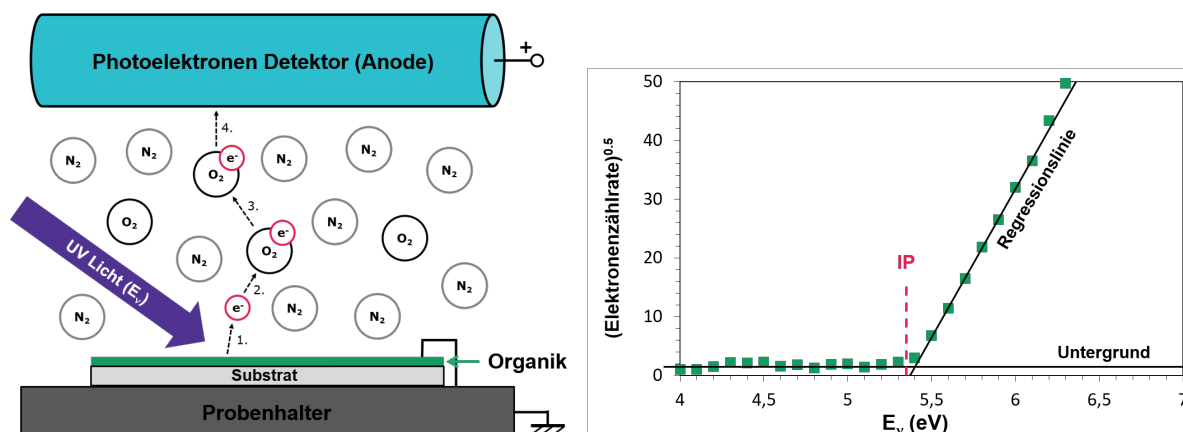


Abbildung 15: Links: Schematische Darstellung des Messprinzips der mit dem RIKEN AC-3. Rechts: Schematische Auswertung der Messergebnisse und Bestimmung des Ionisationspotentials.

Messung wird daher im Rahmen dieser Arbeit als RIKEN-Messung bezeichnet.

Eine schematische Darstellung des Messprinzips ist in der linken Seite von Abbildung 15 gezeigt. Das organische Material wird mit UV-Licht aus einer Deuterium-Lampe bestrahlt, welche Strahlung mit einer Energie von 4,0 eV bis 7 eV emittiert. Während der Messung wird die Energie der Strahlung in 0,05 eV Schritten variiert [Kei13]. Sobald die Energie des einfallenden UV-Lichtes größer gleich dem Ionisationspotentials des Materiales ist, werden Photoelektronen gebildet. Anschließend wird mit Hilfe eines *open counter* die photoelektrische Quantenausbeute ermittelt, also die Anzahl an Photoelektronen die pro einfallenden Photon gebildet wurde [YNU08].

In der rechten Seite von Abbildung 15 ist ein exemplarisches Messsignal und die Bestimmung des Ionisationspotentials gezeigt. Sobald die Energie des eingestrahlten UV-Lichtes ausreicht, um Photoelektronen zu erzeugen, steigt die Zählrate an der Anode an. Aus dem Schnittpunkt der Regressionslinie und des Untergrundes der Messung kann das Ionisationspotential bestimmt werden.

4.6 IR-Ellipsometrie

Bei der Ellipsometrie wird linear polarisiertes Licht in unterschiedlichen Einfallswinkeln ϕ_i auf eine Probe gestrahlt und die Polarisationsänderung des reflektierten Lichtes bestimmt. Aufgrund der i.d.R. optisch anisotropen Eigenschaften der untersuchten Materialien ist das reflektierte Licht elliptisch polarisiert [Fuj07; Sch04]. Das Messverfahren ist schematisch in Abbildung 16 gezeigt. Während der Messung wird das Verhältnis der komplexen Reflexionskoeffizienten r_p und r_s des parallel und senkrecht polarisierten Lichtes zu Einfallsebene bestimmt:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{E_{rp}/E_{ip}}{E_{rs}/E_{is}} = \tan(\Psi) \exp(i\Delta). \quad (22)$$

In dieser Gleichung beschreibt Δ den Phasenunterschied und Ψ das Amplitudenverhältnis des polarisierten Lichtes.

Je nach Wellenlänge der verwendeten Strahlung können unterschiedliche physikalische Prozesse angeregt werden. Mit UV-Licht können beispielsweise höherenergetische Band-Band-Übergänge angeregt werden, wohingegen mit sichtbarem Licht der Brechungsindex und Absorptionskoeffizient bestimmt wer-

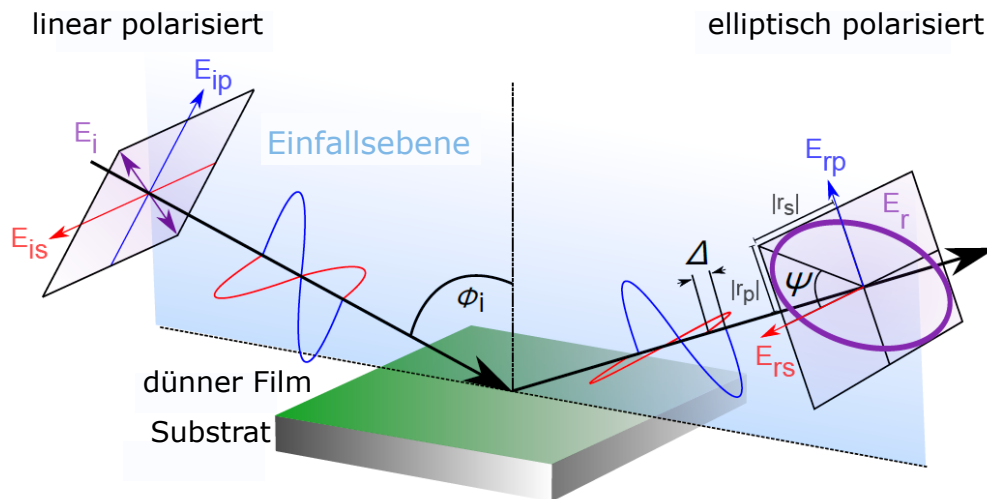


Abbildung 16: Messprinzip der Ellipsometrie aus [Tro14]. Die Änderung des Polarisationszustandes von linear polarisiertem Licht wird nach der Reflexion an einer Probe mit Hilfe der Winkel Δ und Ψ gemessen.

den kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Infrarotlicht (IR-Ellipsometrie) verwendet, da in diesem Wellenlängenbereich Molekülschwingungen und Schwingungen freier Ladungsträger (Plasmonen) angeregt werden können. Durch eine Anpassung der Winkel Δ und Ψ an ein Modell kann indirekt die dielektrische Funktion des Materials bestimmt werden [Sch04]. Die Proben wurden mit Hilfe von thermischer Bedampfung am Clustertool des InnovationLab in Heidelberg hergestellt. Als Substrat wurde intrinsisches Silizium ($\sigma > 5000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) mit nativem Oxid einer Dicke von 2-3 nm und einer aufgerauten Rückseite verwendet. Anschließend wurden die IR-Ellipsometrie-Messungen mit Hilfe eines Woollam IR-VASE Ellipsometer am Kirchhoff-Institut für Physik in Heidelberg durchgeführt. Für die Anpassung der Messergebnisse wurde das kommerzielle J.A. Woollam WVASE-32 Softwarepaket verwendet, welches

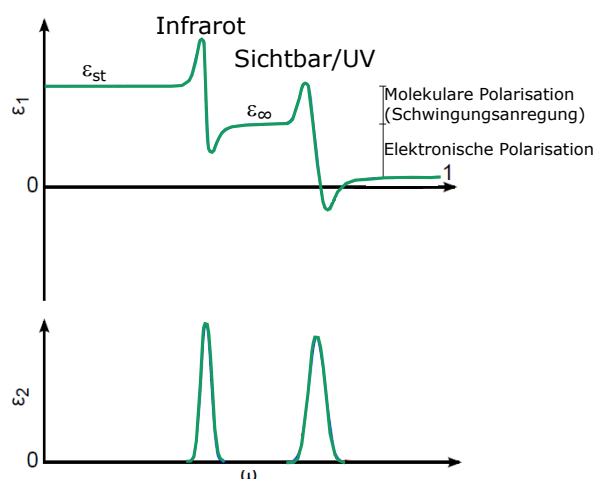


Abbildung 17: Frequenzabhängigkeit des Real- (ϵ_1) und Imaginärteils (ϵ_2) der dielektrischen Funktion eines Dielektrikums. ϵ_{∞} bezeichnet den dielektrischen Hintergrund im Infrarot, welcher durch höherenergetische elektronische Anregungen verursacht wird. Im Rahmen dieser Arbeit entspricht ϵ_{st} der Permittivität der organischen Halbleiter.

auf den Fresnel-Gleichungen basiert. Die angepasste dielektrische Funktion besteht dabei aus einem dielektrischen Hintergrund ϵ_∞ und zahlreichen Lorentz Oszillatoren

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_i \frac{\omega_{p,i}^2}{\omega_{0,i}^2 - \omega^2 - i\gamma_i\omega}. \quad (23)$$

Mit Hilfe dieser dielektrischen Funktion kann der statische dielektrische Hintergrund ϵ_{st} aus den Werten bei niedrigen Frequenzen extrapoliert werden. Dieser Wert beschreibt die dielektrische Permittivität des Materials, wie in Abbildung 17 angedeutet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die IR-Ellipsometrie verwendet, um die Veränderung der dielektrischen Permittivität organischer Lochtransportmaterialien mit zunehmender p-Dotierung zu untersuchen.

Teil II.

Drift-Diffusions-Simulationen

5 Herleitung des numerischen Modells

In den folgenden Abschnitten werden die Gleichungen des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Drift-Diffusions-Modell hergeleitet. Die Herleitung basiert dabei auf einer phänomenologischen Diskussion der grundlegenden physikalischen Prozesse bei der Kontaktbildung und dem Stromfluss in eines einschichtigen OLED-Bauteils. Die hier vorgestellten Gleichungen stellen eine Weiterentwicklung des in [Küh+16a] vorgestellten theoretischen Modelles hinsichtlich der Messmethode der Impedanzspektroskopie dar. Das Modell wurde sukzessiv durch Abgleich von Simulationen mit experimentell gewonnenen Bauteilkennlinien weiterentwickelt und validiert. Die theoretische Herleitung sowie die numerische Konvergenz und die effiziente Implementierung wurden maßgeblich durch Dr. Eric Mankel realisiert.

5.1 Detailtiefe des Drift-Diffusions-Ansatzes

Es gibt verschiedene Ansätze und Möglichkeiten die elektrischen Kennlinien organischer Halbleiter zu simulieren. Die Ansätze können anhand der Größenordnungen, auf der sie operieren, unterschieden werden. Im Rahmen dieser Arbeit unterscheiden wir zwischen der mikroskopischen, mesoskopischen und makroskopischen Skala.

Zu den mikroskopischen Simulationen gehören die kinetische Monte Carlo (kMC) und Master Gleichung (englisch Master Equation - ME) Ansätze [Ger+12; MC08; Liu+16; WAB99; Sch+98; Liu+18; Mes+14]. Hier können die organischen Schichten ausgehend von den molekularen Eigenschaften hinsichtlich ihres Ladungstransportes auf einem kubischen Gitter beschrieben werden. Der Ladungstransport erfolgt ausgehend von der energetischen Landschaft durch einen Hopping-Prozess unter Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes. Ein großer Vorteil dieser Simulationen ist die Detailtiefe: Es müssen keine empirischen Beweglichkeits- oder Injektionsmodelle verwendet werden und quantenmechanische Berechnungen können mitberücksichtigt werden [Liu+18]. Dies führt dazu, dass der Ladungstransport räumlich aufgelöst werden kann. So wurde in dünnen Schichten beispielsweise eine Bildung von Filamenten festgestellt, welche für Ladungsträger einen bevorzugten Transportweg darstellen [SG15]. Jedoch gibt es auch hier verschiedene Ansätze die Wechselwirkung der Moleküle während der Schichtpräparation zu beschreiben. Auch stehen für den Ladungstransport verschiedene Hopping-Modelle zu Verfügung, welche wiederum unterschiedliche physikalische Effekte berücksichtigen und somit das Ergebnis beeinflussen. Ein weiterer Nachteil dieses Ansatzes ist die Rechenzeit. Für kMC-Simulationen erhöht sich die Berechnungszeit für

abnehmende Spannung (siehe Abbildung 2) deutlich, was dazu führen kann, dass die Berechnung eines einzelnen Spannungspunktes mehrere Wochen dauert [Liu+18]. Simulationen mit dem ME-Ansatz sind für niedrigere Spannungen zeitlich deutlich attraktiver, ihre Simulationszeit nimmt jedoch exponentiell mit zunehmender Spannung zu. Für Spannungen über 3 V kann die Berechnung einzelner Spannungspunkte in der Größenordnung von Tagen liegen.

Zu den makroskopischen Simulationsansätzen werden die Ersatzschaltbilder gezählt. Hier werden die elektrischen Kennlinien von organischen Halbleitern mit elektrischen Schaltkreisen beschrieben. Das einfachste Ersatzschaltbild für eine OLED stellt dabei eine Parallelschaltung aus einem ohmschen Widerstand R und einem Platten-Kondensator mit Kapazität C dar [NSL07]. Diese Herangehensweise weist den großen Vorteil auf, dass sie sehr schnelle Rechenzeiten aufweist und einen intuitiven Vergleich der elektrischen Bauteilkennlinien zu elektrotechnischen Kennlinien zulässt. Ein häufiger Kritikpunkt ist jedoch die nicht eindeutige Wahl der Anzahl dieser RC-Glieder. Für ein und dasselbe Bauteil kann die Anzahl bereits für verschiedene Arbeitspunkte variieren, da ein einziges RC-Glied meist nicht ausreicht um die Messung adäquat zu beschreiben [NS03].

Ein weiterer Ansatz, der sich der mesoskopischen Ebene zuordnen lässt, ist der Drift-Diffusions-Ansatz. Hier wird der Ladungstransport durch die Drift und die Diffusion der Ladungsträger beschrieben [Küh+16b; NZR12; Alt+16]. Die Schichten aus organischem Material werden hierbei mit zugehörigen Schichtparametern wie Beweglichkeit, Ionisationspotential oder Austrittsarbeit beschrieben. Durch eine räumliche Abhängigkeit der Parameter können auch laterale Unterschiede im Bauteil mitberücksichtigt werden. Diese Tatsache wird häufig als nicht mechanistisch kritisiert, da sie die molekularen Eigenschaften vernachlässigt [Liu+18]. Nichtsdestotrotz lassen sich durch diese Formulierung ohne Probleme physikalische Prozesse, wie Kontakt- und Transporteigenschaften sowie die Potentialverteilung, innerhalb des Bauteiles beschreiben [Küh+17; NZR12; Alt+16]. Ein weiterer immenser Vorteil ist die im Vergleich zu kMC- und ME-Simulationen geringe Rechenzeit, die nur wenige Sekunden beträgt [Liu+18]. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, innerhalb des Drift-Diffusions-Ansatzes durch ausgewählte Beweglichkeitsmodelle, wie z.B. das *Extended Gaussian Disorder Modell* (EGDM) [WAB99], eine direkte Verbindung zur Morphologie der organischen Schicht herzustellen und somit die Detailtiefe zu erhöhen. Daher stellt der Drift-Diffusions-Ansatz eine gute Alternative zu den mikroskopischen Simulationsmethoden dar und wird im Rahmen dieser Arbeit zur Interpretation der elektrischen Bauteilkennlinien verwendet.

5.2 Der Begriff des Ferminiveaus

Im Rahmen der Herleitung des Drift-Diffusions-Modells ist das Ferminiveau ein zentraler Begriff. Der Begriff des Ferminiveaus ist in unterschiedlichen Disziplinen jedoch mit unterschiedlichen Bedeutungen behaftet. An dieser Stelle wird daher die Bedeutung, welche der Begriff im Rahmen dieser Arbeit besitzt, erläutert.

Für Metalle, zu denen im Rahmen dieser Arbeit insbesondere die Elektroden-Materialien zählen, gibt das Ferminiveau die Energie an, bis zu der bei 0 K alle elektronischen Zustände lückenlos besetzt sind. Bei der Kontaktbildung zweier Metalle gleichen sich die Ferminiveaus im thermodynamischen Gleichgewicht an und das Ferminiveau verläuft nach der Kontaktbildung horizontal (siehe Abbildung 18).

Für organische Halbleiter stellt das Ladungsneutralitätsniveau im Rahmen dieser Arbeit das Pendant zum Ferminiveau der Metalle da. Bei einer Kontaktbildung erfolgt auch hier unter Berücksichtigung der Elek-

tronenaffinitätsregel eine horizontale Anpassung. Als Fermi-niveau bezeichnen wir für den organischen, nicht kristallinen Halbleiter im Rahmen dieser Arbeit den energetischen Abstand zwischen Ladungs-trägerneutralitätsniveau und dem besetzten Zustand des jeweiligen Ladungsträger. Das Fermi-niveau für Löcher ergibt sich beispielsweise aus dem Abstand von Ladungsneutralitätsniveau und HOMO.

5.3 Herleitung der allgemeinen Drift-Diffusions-Gleichung

Bei der Herleitung des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten numerischen Modelles wird zwischen drei unterschiedlichen Fällen unterschieden: Dem Gleichgewicht, dem Gleichstrom (engl. Direct Current - DC) sowie dem Wechselstrom (engl. alternating current - AC) Fall. Die DC-Gleichungen dienen der Simulation der Strom-Spannungs-Kennlinien und die AC-Gleichungen der Simulation der Impedanzspektroskopie. Für alle drei Fälle wird eine Bilanz der elektrischen und chemischen Anteile der Potentiale nach der Kontaktbildung aus Elektroden und Organik betrachtet. Ausgehend von dieser energetischen Bilanz werden dann die Drift-Diffusions-Gleichungen hergeleitet, welche die Stromdichte j beschreibt.

5.3.1 Gleichgewicht

In der oberen Reihe von Abbildung 18 sind schematisch zwei Metall-Isolator-Metall (MIM) Dioden mit unterschiedlichen Kontakt-Eigenschaften abgebildet. Um eine effiziente Injektion von Löchern bzw. Elektronen zu ermöglichen, wird die Austrittsarbeit der Anode Φ_{Anode} möglichst groß bzw. die Austrittsarbeit der Kathode Φ_{Kathode} möglichst gering gewählt. Werden Anode, Kathode und der organische Halbleiter in Kontakt gebracht, gleicht sich im thermodynamischen Gleichgewicht und unter Berücksichtigung der Elektronenaffinitätsregel das Fermi-niveau der Elektroden an und verläuft horizontal durch den Halbleiter. Durch die Differenz der Austrittsarbeiten von Anode Φ_{Anode} und Kathode Φ_{Kathode} fällt das Built-In Potential Φ_{BI} linear über den organischen Halbleiter ab. Dieses Potential führt zu einem konstanten Feld, dem Built-In-Feld F_{BI} . Ist die Austrittsarbeit der Anode größer als die der Kathode $\Phi_{\text{Anode}} > \Phi_{\text{Kathode}}$, so stellt sich ein negatives Built-In-Feld ein und es ist $F_{\text{BI}}(x) < 0$. Diese Situation ist in der linken Seite von Abbildung 18 dargestellt. Diese Konfiguration führt dazu, dass sich der Abstand zwischen dem Ladungsneutralitätsniveau (schwarze gestrichelte Linie) und dem HOMO des Halbleiters, das Fermi-niveau E_F der Löcher, mit zunehmender x-Koordinate vergrößert. Es gilt daher $E'_F(x) > 0$, wobei sich die Ableitung auf die Ortskoordinate bezieht und $()' = 1/dx$ gilt. Dies bedeutet anschaulich, dass die Ladungsträgerkonzentration der Löcher am Anoden-Halbleiter-Kontakt am größten ist und von dort exponentiell über der Schicht abfällt.

Liegt die umgekehrte Konfiguration vor, nämlich dass $\Phi_{\text{Anode}} < \Phi_{\text{Kathode}}$, ist die Situation genau umgekehrt. Es stellt sich ein positives Built-In-Feld ein. In diesem Fall nimmt das Fermi-niveau über der Schichtdicke ab und es gilt $E'_F(x) < 0$. Diese Situation ist in der rechten Seite von Abbildung 18 exemplarisch gezeigt. Diese beiden unterschiedlichen Situationen definieren im Gleichgewicht den Zusammenhang zwischen Built-In-Feld $F_{\text{BI}}(x)$ und dem Fermi-niveau der Löcher $E_F(x)$ und es gilt

$$E'_F(x) = -F_{\text{BI}}(x). \quad (24)$$

Gleichung (24) bedeutet anschaulich, dass im Gleichgewicht die Drift aufgrund des entstehenden Built-In-Feldes und die Diffusion aufgrund der inhomogenen Ladungsträgerdichteverteilung innerhalb des

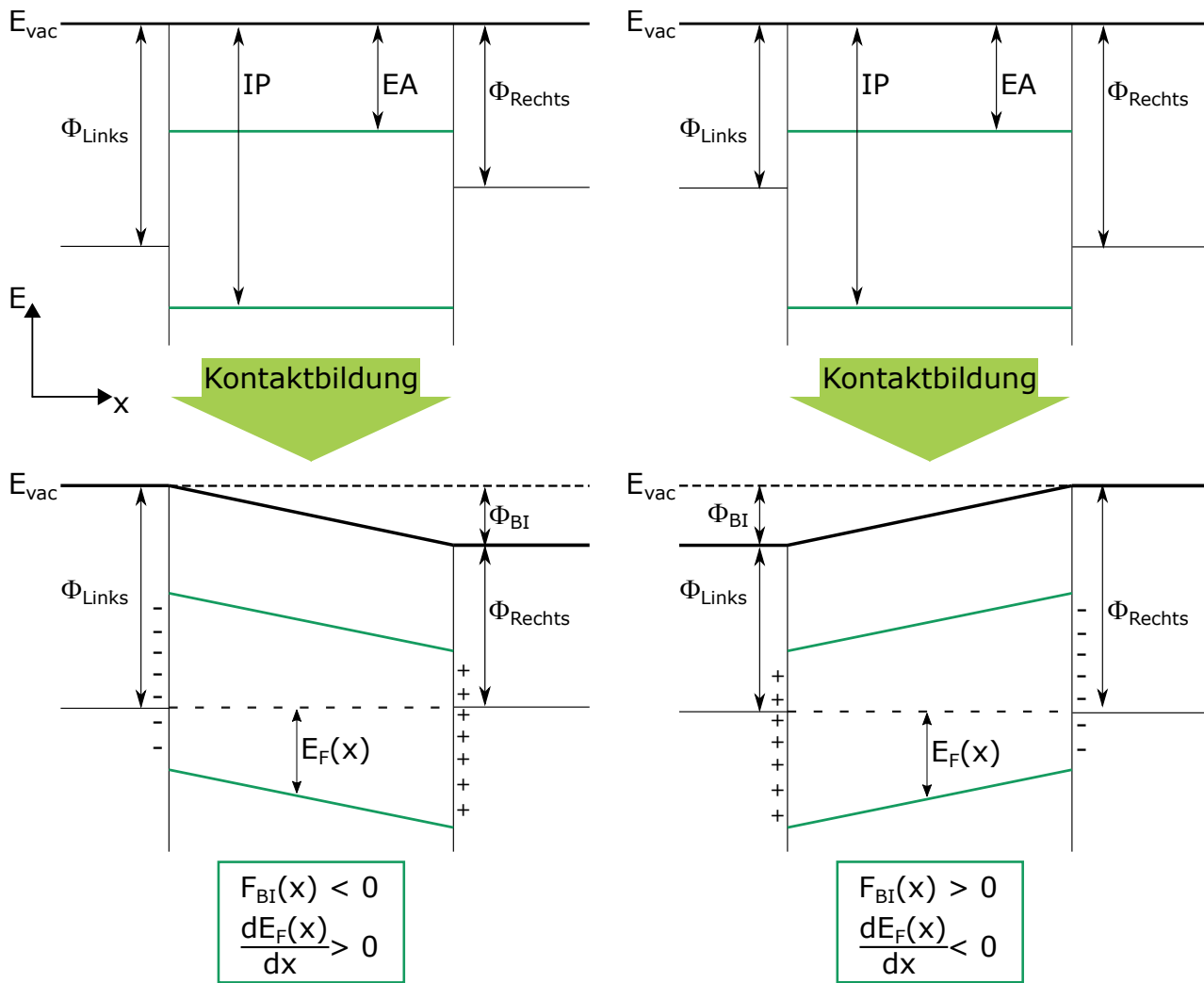


Abbildung 18: Links: Kontaktbildung einer MIM-Diode im Gleichgewicht für den Fall, dass das resultierende Built-In-Feld F_{BI} negativ ist. Rechts: Kontaktbildung einer MIM-Diode im Gleichgewicht für den Fall, dass das resultierende Built-In-Feld F_{BI} positiv ist. Anode und Kathode sind durch ihre unterschiedlichen Austrittsarbeiten Φ_{Links} und Φ_{Rechts} , der organische Halbleiter durch die Elektronenaffinität (EA) und das Ionisationspotential (IP) definiert. Durch das Angleichen der unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Elektroden fällt nach Kontaktbildung das Built-In Potential Φ_{BI} linear über die Schicht ab. Abhängig ob $\Phi_{Links} > \Phi_{Rechts}$ oder $\Phi_{Links} < \Phi_{Rechts}$ ist das resultierende Built-In-Feld negativ oder positiv.

organischen Halbleiters gleichgroß und entgegen gerichtet sind. Es fließt somit kein Strom ohne das Anlegen einer externen Spannung.

Abbildung 18 zeigt genau diese Kontaktbildung, wobei in dieser Darstellung jeglicher Ladungstransfer und die Bildung von Raumladungszonen an den Kontakten vernachlässigt ist. Im Allgemeinen können sich aufgrund von Ladungsträgerübertragung an den Kontakten Raumladungszonen ausbilden [Küh+17]. Auch können ionisierte Akzeptormoleküle aufgrund von p-Dotierung oder durch Verunreinigungen zu einer räumlichen Variation des Feldes führen. Diese Abhängigkeit wird durch die Poisson-Gleichung dargestellt:

$$F'_{\text{BI}}(x) = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (p_{\text{BI}}(x) - N_A) \quad (25)$$

In Gleichung (25) stellt $p_{\text{BI}}(x)$ die räumliche Ladungsträgerdichteverteilung nach Kontaktbildung dar, N_A die Anzahl der ionisierten Akzeptor Moleküle, e die Elementarladung, ϵ die Permittivität des organischen Halbleiters und ϵ_0 die Permittivität des Vakuums.

5.3.2 DC-Gleichungen

Gleichung (24) hat gezeigt, dass nach der Kontaktbildung die Drift und Diffusion der Ladungsträger gleich groß und entgegengerichtet ist. Damit eine Stromdichte j durch den organischen Halbleiter fließen kann, müssen von den Elektroden zusätzliche Ladungen injiziert werden. Hierzu muss eine externe Spannung U an die Elektroden angelegt werden. Die Injektion von zusätzlichen Ladungen von den Elektroden führt dazu, dass neben der Gleichgewichtsladungsträgerdichte $p_{\text{BI}}(x)$ zusätzliche Ladungsträger $p_J(x)$ innerhalb des Bauteils akkumuliert werden. Diese Ladungsträger ermöglichen den Fluss des Stromes I beziehungsweise der Stromdichte j . Die Gesamtladungsträgerdichte $p_{\text{dc}}(x)$ nach dem Anlegen einer zeitlich konstanten Spannung ergibt sich demnach zu

$$p_{\text{dc}}(x) = p_{\text{BI}}(x) + p_J(x). \quad (26)$$

Einhergehend mit der Akkumulation zusätzlicher Ladungsträger p_J wird nach der Poisson-Gleichung auch das elektrische Feld $F_J(x)$ innerhalb des Halbleiters um den Beitrag

$$F'_J(x) = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} p_J(x) \quad (27)$$

modifiziert. Damit ergibt sich die Poisson-Gleichung für das gesamte elektrische Feld $F(x)$ innerhalb des Bauteils durch die Superposition aus Gleichgewicht und DC-Situation:

$$\begin{aligned} F'_{\text{dc}}(x) &= F'_{\text{BI}}(x) + F'_J(x) \\ &= \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (p_{\text{BI}}(x) + p_J(x) - N_A) \\ &= \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (p_{\text{dc}}(x) - N_A) \end{aligned} \quad (28)$$

Die gleiche Überlegung gilt auch für das Fermi-niveau E_F , nur mit dem Unterschied, dass sich das Fermi-niveau im Betrieb von dem des Gleichgewichtes unterscheidet. Die Injektion von zusätzlichen Ladungsträgern von den Elektroden führt schlichtweg dazu, dass sich die Ladungsträgerkonzentration im Bauteil gegenüber dem Gleichgewicht unterscheiden. Wir führen daher an dieser Stelle den Begriff des Quasi-Fermi-niveaus E_F^* ein und bezeichnen damit das Fermi-niveau außerhalb des Gleichgewichtes. Gleichung (24) gibt den Zusammenhang zwischen Fermi-niveau und Built-In-Feld $E'_F(x) = -F_{\text{BI}}(x)$ für das Gleichgewicht an. Im Betrieb gibt es neben dem Built-In-Feld $F_{\text{BI}}(x)$ noch weitere gegenläufige Feld-Einflüsse

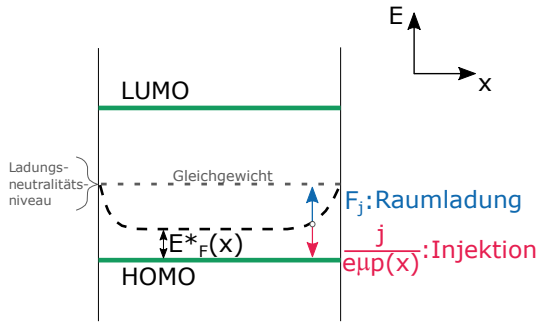


Abbildung 19: Einfluss der Injektion auf das Quasi-Fermi Level E_F^* der Löcher innerhalb des organischen Halbleiters. Durch Injektion von Löchern werden diese innerhalb des organischen Halbleiters akkumuliert. Der energetische Abstand zwischen der schwarze gestrichelten Linie und dem HOMO, das Quasi-Ferminiveau E_F^* , verringert sich. Die dadurch entstehende Raumladung und das damit verbundene elektrische Feld F_J wirkt der Injektion zur Minimierung der Gesamtenergie des Systems entgegen.

auf den Wert des Quasi-Fermilvels E_F^* , diese sind schematisch in Abbildung 19 skizziert.

Die Injektion zusätzlicher Ladungen wird beispielsweise dazu führen, dass sich die Ladungsträgerkonzentration im Bauteil erhöht. Das Ladungsneutralitätsniveau verschiebt sich in diesem Fall energetisch zum HOMO, was einer Abnahme von E_F^* entspricht. Nach Gleichung 1 führt die Injektion von Ladungen folglich zu einem Beitrag $\frac{j}{e\mu p(x)}$, welcher das Quasi-Ferminiveau E_F^* effektiv reduziert. Gleichzeitig baut sich mit steigender Ladungsträgerdichte im Inneren des organischen Halbleiters eine Raumladung auf, welcher zu einem zusätzlichen Spannungsbeitrag führt und die Akkumulation weiterer Ladungsträger effektiv reduziert. Eine verringerte Akkumulation von Ladungsträgern wiederum ist gleichzusetzen mit einer Erhöhung des Quasi-Ferminiveaus, in diesem Fall verschiebt sich das Ladungsneutralitätsniveau energetisch zurück zur Gleichgewichtssituation. Der Feldanteil F_J erhöht daher den Wert von E_F^* effektiv. In Gleichung 29 besitzt der Term $\frac{j_{dc}}{e\mu p(x) + \frac{d}{R_p A}}$, welcher dem elektrischen Beitrag aufgrund der Stromdichte j nach Gleichung 1 entspricht, daher ein negatives Vorzeichen. Die Raumladung F_J stellt sozusagen eine Gegenkraft zu Injektion dar, weshalb diese in Gleichung 29 ein positives Vorzeichen besitzt und sich für die Änderung des Quasi-Ferminiveaus $E_F^{*'}(x)$

$$E_F^{*'}(x) = -F_{BI}(x) + F_J(x) - \frac{j_{dc}}{e\mu p(x) + \frac{d}{R_p A}} \quad (29)$$

ergibt. Mit Hilfe von Gleichung (28) ($F_J(x) = F_{dc}(x) - F_{BI}(x)$) ergibt sich somit der Zusammenhang

$$E_F^{*'}(x) = F_{dc}(x) - 2F_{BI}(x) - \frac{j_{dc}}{e\mu p(x) + \frac{d}{R_p A}}, \quad (30)$$

welcher die Drift-Diffusions-Gleichung für Löcher im stationären Zustand darstellt. Hier beschreibt R_p einen parasitären Parallelwiderstand und A die Fläche des Bauteils. Der parasitäre Parallelwiderstand R_p kann durch Leckströme zwischen den vorstrukturierten ITO-Elektroden verursacht werden. Sein Einfluss wird im Rahmen von Kapitel 6.4 detailliert untersucht und diskutiert. Eine geläufigere Darstellung dieser Gleichung ist die explizite Auflösung nach der Stromdichte j

$$j_{dc} = \left(e\mu p(x) + \frac{d}{R_p A} \right) [F_{dc}(x) - 2F_{BI}(x) - E_F^{*'}(x)]. \quad (31)$$

Der erste Term $e\mu p(x)$ beschreibt hierbei die Leitfähigkeit $\sigma(x)$ des Materials, welche aufgrund der Ortsabhängigkeit der Ladungsträgerdichte $p(x)$ ebenfalls ortsabhängig ist. Gleichung (31) beschreibt den Stromfluss durch eine MIM-Diode nach Anlegen einer äußeren DC-Spannung U_{dc} . Eine extern angelegte Spannung entspricht einem Gradienten des elektrochemischen Potentials $\kappa(x)$, welches sich aus dem elektrischen Potential $\varphi(x)$ und dem chemischen Potential $\eta(x)$ zusammensetzt. Durch Vergleich von Gleichung (31) mit dem ohmschen Gesetz kann man auf die explizite Berechnung des elektrochemischen Potentials rückschließen

$$\begin{aligned} j_{dc} &= (e\mu p(x) + \frac{d}{R_p A}) [\underbrace{F_{dc}(x)}_{-\varphi'_{dc}(x)} - \underbrace{2F_{BI}(x) - E_F^{*'}(x)}_{-\eta'_{dc}(x)}] \\ &= (e\mu p(x) + \frac{d}{R_p A}) [-\varphi'_{dc}(x) - \eta'_{dc}(x)] \\ &= (e\mu p(x) + \frac{d}{R_p A}) [-\kappa'_{dc}(x)]. \end{aligned} \quad (32)$$

In dieser Darstellung entspricht $-\kappa'_{dc}(x)$ der angelegten differentiellen Spannung u'_{dc} . Durch Integration über die gesamte Schichtdicke d kann somit die über dem Bauteil abfallende Spannung U_{dc} wie folgt berechnet werden

$$U_{dc} = \int_0^d -\kappa'_{dc}(x) dx + R_s A j_{dc}. \quad (33)$$

Hier beschreibt A die Fläche des Bauteils und R_s parasitäre Serienwiderstände die z.B. durch ein Anoden-Material wie Indium-Zinn-Oxid (ITO) hervorgerufen werden kann und einen zusätzlichen Spannungsabfall verursachen kann.

Gleichung (31) und Gleichung (28) stellen ein System von gekoppelten Differentialgleichungen dar. Zur Lösung dieser Gleichungen werden zwei Randbedingungen benötigt. Diese sind durch die Kontakte vorgegeben. Dort ist das chemische Potential $\eta(x)$ (bzw. die Konzentration der Ladungsträger) durch die jeweiligen Injektionsbarrieren nach Kontaktbildung gegeben. Ausschlaggebend ist hier die energetische Position des Ionisationspotentials (IP) des Halbleiters sowie der Austrittsarbeit der Elektroden, woraus sich die chemischen Potentiale für Löcher an der Anode und der Kathode zu

$$\begin{aligned} \eta_{dc}(0) &= \frac{IP - \Phi_{Anode}}{e} \\ \text{und } \eta_{dc}(d) &= \frac{IP - \Phi_{Kathode}}{e} \end{aligned} \quad (34)$$

ergeben. Somit kann für fest vorgegebene Stromdichten j das System nichtlinearer Differentialgleichungen gelöst werden und mit Hilfe von Gleichung (33) die dazugehörige DC-Spannung berechnet werden. Durch dieses Vorgehen können die Strom-Spannungs-Kennlinien von MIM-Dioden berechnet werden.

5.3.3 AC-Gleichungen

Im Gegensatz zu stationären elektrischen Messungen, zu denen für genügend lange Wartezeiten nach Anlegen der DC-Spannung auch die Strom-Spannungs-Kennlinien gehören, können bei elektrischen Messungen auch zeitlich veränderliche elektrische Felder auftreten. Das führt dazu, dass die Zeitabhängigkeiten nicht zu vernachlässigen sind und nach dem ampèreschen Gesetz Verschiebestrome $\epsilon\epsilon_0 \frac{\partial F}{\partial t} = \epsilon\epsilon_0 \frac{\partial \phi'(x)}{\partial t}$ einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zum Stromfluss liefern. Innerhalb der Drift-Diffusions-Gleichung müssen diese folglich mitberücksichtigt werden. Da wir sowohl die elektrischen als auch die chemischen Potentiale aller Ladungsträger mitberücksichtigen, wird der Verschiebestrom nicht nur durch den Gradienten des elektrischen Potentials $\phi'(x)$ bestimmt sondern durch den Gradienten des elektrochemischen Potentials $\kappa'(x)$. Dadurch erweitert sich Gleichung (31) zu ihrer allgemeinen Form

$$j = (e\mu p(x) + \frac{d}{R_p A})[-\kappa'_{dc}(x)] + \epsilon\epsilon_0 \frac{d}{dt} \kappa'_{dc}(x). \quad (35)$$

Der Term $\epsilon\epsilon_0 \frac{d}{dt} \kappa'_{dc}(x)$ beschreibt dabei den Verschiebestrom. Ein praktisches Beispiel für diese Messung stellt die Impedanzspektroskopie dar. Hier wird bei der angelegten Spannung $U(t)$ zusätzlich zu dem konstanten DC-Anteil eine sinusförmige Spannung mit Amplitude U_{ac} und Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ superponiert. Das führt dazu, dass alle elektrischen Größen, die Stromdichte j , das elektrische Feld F sowie die Ladungsträgerdichte p aus einem DC- und AC-Anteil bestehen und durch folgende Superpositionen dargestellt werden können

$$\begin{aligned} j &= j_{dc} + j_{ac} \exp(i\omega t + \Delta\phi_k(\omega)) \\ p &= p_{dc} + p_{ac} \exp(i\omega t + \Delta\phi_i(\omega)) \\ F &= F_{dc} + F_{ac} \exp(i\omega t + \Delta\phi_j(\omega)). \end{aligned} \quad (36)$$

Hier beschreibt ω die Kreisfrequenz und $\Delta\phi_{k,i,j}$ die jeweilige Phasenverschiebung zu der angelegten Spannung $U(t)$. Für die weiteren Schritte orientieren wir uns an dem Vorgehen, welches bereits in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben wurde. Dabei werden die Superpositionen aus Gleichung (36) in Gleichung (35) eingesetzt und eine Kleinsignalnäherung vorgenommen. Da die Amplitude U_{ac} der Wechselspannung sehr viel kleiner als das DC-Signal ist, können hierbei alle Terme in denen Produkte aus zwei AC-Größen vorkommen, vernachlässigt werden. Die daraus resultierende Gleichung wird im Anschluss fouriertransformiert. Die fouriertransformierten Größen sind im Folgenden mit einem $\hat{}$ dargestellt.

Für den AC-Anteil des Fermi-niveaus $\hat{E}_{F,ac}(x)$ ergibt sich demnach

$$\hat{E}'_{F,ac}(x) = -\hat{F}_{BI,ac}(x), \quad (37)$$

wobei $\hat{F}_{BI,ac}$ die fouriertransformierten Amplituden des AC-Built-In-Feldes beschreibt. Analog zu Gleichung (29) kann auch die Drift-Diffusions-Gleichung für die Änderung des Quasi-Fermi-niveaus im AC-

Fall $\hat{E}'_{F,ac}(x)$ hergeleitet werden. Nach einigen trivialen Termumformungen ergibt sich folgende Gleichung:

$$\hat{E}'_{F,ac}(x) = \hat{F}_{ac} - 2\hat{F}_{BI,ac} - \frac{\hat{j}_{ac} - j_{dc} \left(\frac{\hat{p}_{ac}}{\hat{p}_{dc} + \frac{d}{R_p A e \mu}} \right)}{e \mu p(x) + i \omega \epsilon \epsilon_0 + \frac{d}{R_p A}} \quad (38)$$

Zur Vereinfachung wurde Gleichung (31) eingesetzt. Im Gegensatz zu Gleichung (31) ergibt sich hieraus auch die Darstellung für den Gradienten des elektrochemischen Potentials im AC-Fall $\hat{\kappa}'_{ac}(x)$, welches der differentiellen AC-Spannung \hat{u}'_{ac} entspricht:

$$-\hat{\kappa}'_{ac}(x) = \underbrace{\hat{F}_{ac}}_{-\hat{\varphi}'_{ac}(x)} \underbrace{-2\hat{F}_{BI,ac} - \hat{E}'_{F,ac}(x)}_{-\hat{\eta}'_{ac}(x)} = \hat{u}'_{ac} \quad (39)$$

Durch Integration über die gesamte Schichtdicke d und unter Berücksichtigung zusätzlicher Spannungsabfälle aufgrund von parasitären Serienwiderständen R_s kann somit die Spannung \hat{U}_{ac} berechnet werden:

$$\hat{U}_{ac} = \int_0^d \hat{u}'_{ac} dx + R_s A j_{dc}. \quad (40)$$

Desweiteren ergibt sich mit Hilfe der Superpositionen aus Gleichung (36) für die Poisson-Gleichung

$$\hat{F}'_{ac}(x) = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} \hat{p}_{ac}(x). \quad (41)$$

Die Randbedingungen für dieses System aus gekoppelten, nichtlinearer Differentialgleichungen ergeben sich analog zu Gleichung (34). Im AC-Fall besteht jedoch der Unterschied, dass sich die Austrittsarbeit an den Kontakten, sowie die Position des Ionisationspotential durch das Anlegen der Wechselspannung nicht ändern. Damit ist auch die Amplitude der Schwingung der chemischen Potentiale null und es folgt

$$\begin{aligned} \hat{\eta}_{ac}(0) &= 0 \\ \hat{\eta}_{ac}(d) &= 0. \end{aligned} \quad (42)$$

Da im Rahmen der Impedanzspektroskopie die komplexe Impedanz $Z(\omega)$ des Bauteils Gegenstand der Betrachtung ist, steht die Berechnung der Impedanz sowie die aus ihr abgeleiteten Größen im Mittelpunkt. Mithilfe von \hat{U}_{ac} und \hat{j}_{ac} kann demnach die Impedanz für eine feste Kreisfrequenz ω berechnet werden:

$$Z(\omega) = \frac{\hat{U}_{ac}}{\hat{j}_{ac}} \frac{1}{A} \quad (43)$$

Eine im Rahmen dieser Arbeit häufig verwendete Repräsentationsmöglichkeit ist die Kapazität des Bauteils $C(\omega)$, welche sich aus dem Imaginärteil der Admittanz $Y(\omega)$ ergibt:

$$C(\omega) = \frac{1}{\omega} \Im \left(\frac{1}{Z(\omega)} \right) \quad (44)$$

5.4 Weitere Simulationsparameter

Mit Hilfe der in den vorangegangenen Abschnitten hergeleiteten Gleichungen können die Strom-Spannungs-Kennlinien sowie die Impedanzspektren von lochleitenden MIM-Dioden beschrieben werden. Die Gleichungen gelten für Materialien mit einer konstanten Beweglichkeit μ und diskreten Energieniveaus. Eine Vielzahl grundlegender Bauteileigenschaften kann bereits mit diesem einfachen Modell beschrieben werden [Küh+16b; Küh+17]. Aus unterschiedlichen Veröffentlichungen geht jedoch hervor, dass diese Annahmen für organische Halbleiter im Allgemeinen nicht erfüllt sind.

So wurde beispielhaft für ein Vielzahl von Materialien eine feldabhängige Beweglichkeit beobachtet [Pas+05; MC08]. Desweiteren weisen organische Halbleiter aufgrund ihrer amorphen Struktur keine diskreten Energieniveaus auf, sondern es liegt eine statistische Verteilung der Zustände vor [WAB99; Ark+05; Olt+12]. Die Zustandsdichte organischer Halbleiter wird häufig als gaussförmig angenommen. Um den Einfluss dieser zwei Größen innerhalb des entwickelten Modelles studieren zu können, wird in den folgenden zwei Abschnitten die Mitberücksichtigung einer feldabhängigen Lochbeweglichkeit $\mu(F)$ sowie einer aufgeweiteten Zustandsdichte $DOS(E)$ innerhalb des entwickelten Modelles vorgestellt.

5.4.1 Feldabhängige Beweglichkeit

Es gibt mehrere Modelle, welche die Feldabhängigkeit der Beweglichkeit beschreiben. An dieser Stelle werden zwei prominente Beispiele vorgestellt. Zum einen kann die Beweglichkeit durch das sogenannte *Extended Gaussian Disorder Modell* (EGDM) beschrieben werden [WAB99]. Hier wird eine analytische Beweglichkeitsfunktion verwendet, welche aus der dreidimensionalen Monte-Carlo Simulation des Ladungstransportes in organischen Halbleitern gewonnen wurde. Diese theoretische Beschreibung beinhaltet neben der Abhängigkeit der Beweglichkeit von dem elektrischen Feld auch den Einfluss der Temperatur sowie der Unordnung auf Grund einer aufgeweiteten Zustandsdichte. Da die Implementierung des EGDM aufgrund sehr komplexer Terme große numerische Herausforderungen mit sich bringt und eine deutlich längere Rechenzeit zur Folge hätte, wird die EGDM Formulierung im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet. Anstatt dessen wird die Feldabhängigkeit mit dem empirisch gewonnenen Poole-Frenkel Verhalten beschrieben [Pau71]. Die konstante Lochbeweglichkeit μ wird durch folgende Funktion ersetzt:

$$\mu = \mu(F) = \mu_0 \exp \left[\left(\frac{|F|}{F_{\mu 0}} \right)^{0.5} \right] \quad (45)$$

Hier beschreibt μ_0 die Nullfeldbeweglichkeit und $F_{\mu 0}$ die Feldabhängigkeit. In der Darstellung nach Gleichung (45) ist die Beweglichkeit symmetrisch in dem elektrischen Feld F .

Diese Feldabhängigkeit muss bei der Herleitung der Drift-Diffusions-Gleichungen für den DC- und AC-

Fall mitberücksichtigt werden. Unter Berücksichtigung der Feldabhängigkeit der Lochbeweglichkeit ergibt sich mit der Substitution $\mu(F_{dc}) = \mu_{dc}$ für den DC-Fall

$$j_{dc} = (e\mu_{dc}p(x) + \frac{d}{R_p A})[F_{dc}(x) - 2F_{Bl}(x) - E_F^*(x)], \quad (46)$$

was lediglich eine marginale Änderung zu Gleichung (31) darstellt. Für den AC-Fall hingegen muss auch für die Beweglichkeit die Superposition analog zu Gleichung (36)

$$\mu(F) = \mu(F_{dc}) + \mu(F_{ac}) \quad (47)$$

berücksichtigt werden, was insbesondere in der Kleinsignalnäherung und Fouriertransformation einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss hat. Mit Hilfe der Linearisierung

$$\hat{\mu}_{ac} = \left. \frac{d}{dF} \right|_{\mu=\mu_{dc}} \cdot \hat{F}_{ac} \quad (48)$$

ergibt sich analog zu der Herleitung von Gleichung (38) nach vollständiger Vereinfachung

$$\hat{E}_{F,ac}^*(x) = \hat{F}_{ac} - 2\hat{F}_{Bl,ac} - \frac{\hat{j}_{ac} - j_{dc} \left(\frac{\hat{p}_{ac}}{\hat{p}_{dc} + \frac{d}{R_p A e \mu_{dc}}} + \frac{\hat{\mu}_{ac}}{\hat{\mu}_{dc} + \frac{d}{R_p A e p_{dc}}} \right)}{e\mu p(x) + i\omega\epsilon\epsilon_0 + \frac{d}{R_p A}}. \quad (49)$$

Für eine feldunabhängige Lochbeweglichkeit ($\hat{\mu}_{ac}=0$) reduziert sich dieser Ausdruck zu Gleichung (38).

5.4.2 Aufgeweitete Zustandsdichte

Neben der feldabhängigen Beweglichkeit kann anstelle von diskreten Energiewerten auch eine aufgeweitete Zustandsdichte für die organischen Halbleiter berücksichtigt werden. Aufgrund der statistischen Korrelation der Energieniveaus kann sie in erster Näherung als gaussförmig mit Breite σ angenommen werden [WAB99; Ark+05; BBM00]. Ebenso wurden exponentielle Ausläufer der ansonsten symmetrischen gaussförmigen Zustandsdichte diskutiert. In [May+12a] wurde mit Hilfe von Gitter-Simulationen gezeigt, dass solche asymmetrische exponentielle Ausläufer der Zustandsdichte aufgrund des energetischen Unterschiedes von geladenen Molekülen zu neutralen Zuständen entstehen können. Auch in UPS-Messungen können diese Ausläufer messtechnisch festgestellt werden. Da sie jedoch von der Intensität um Größenordnung geringer sind als das Haupt-Messsignal[Pah+13], können Sie im Rauschen der Messung untergehen und sind nur mit dem Einsatz von Monochromatoren festzustellen.

Da in der Literatur beide Anteile zu der Zustandsdichte diskutiert werden, wird im Rahmen dieser Arbeit eine Superposition aus gaussförmig verteilten Zuständen mit einem exponentiellen auslaufenden Anteil angenommen. Zusätzlich zu dieser intrinsischen Form der Zustandsverteilung können zusätzliche Zustände vorhanden sein, welche durch Verunreinigungen oder semikristalline Bereiche innerhalb des Materiales hervorgerufen werden können und als Ladungsträgerfallen fungieren können. Daher wird, sofern aufgeweitete Zustände berücksichtigt werden, folgende Zustandsverteilung angenommen:

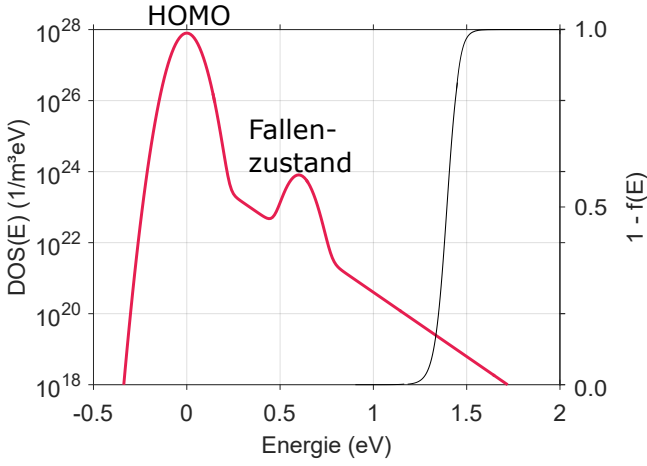


Abbildung 20: In rot ist die verwendete Zustandsdichteverteilung nach Gleichung (50) dargestellt. Sie setzt sich aus zwei Gaussverteilungen und einem exponentiell abfallenden Auslauf zusammen. In schwarz ist die Fermiverteilung ($1 - f(E)$) für Löcher mit einem Ferminiveau von 1,40 eV exemplarisch dargestellt. Der Überlapp der $DOS(E)$ und Fermiverteilung bestimmt die Ladungsträgerdichte $p(x)$.

$$DOS(E) = \underbrace{\frac{N_0 - N_{\text{exp}} - N_t}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp^{-\frac{E^2}{2\sigma^2}}}_{\text{Gauss}} + \underbrace{\frac{N_{\text{exp}}}{\lambda} \exp^{-\frac{E}{\lambda}}}_{\text{Exponentieller Auslauf}} + \underbrace{\frac{N_t}{\sqrt{2\pi}\sigma_t} \exp^{-\frac{(E-E_t)^2}{2\sigma_t^2}}}_{\text{Falle}}. \quad (50)$$

Hier beschreibt N_0 die effektive Zustandsdichte, N_{exp} die Anzahl der Zustände im exponentiellen Teil, λ die Zerfallskonstante des exponentiellen Teils, N_t die Anzahl der Zustände in den Fallenzuständen und σ_t die Breite der gaussförmigen Ladungsträgerfallen. Es gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} DOS(E) dE = N_0, \quad (51)$$

was bedeutet, dass die Anzahl aller möglichen Zustände auf die effektive Zustandsdichte N_0 normiert ist. Mit Hilfe dieser Zustandsdichteverteilung kann dann die Ladungsträgerdichte p berechnet werden

$$p = p(E_F) = \int_{-\infty}^{\infty} DOS(E)(1 - f(E)) dE, \quad (52)$$

wobei

$$(1 - f(E)) = 1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad (53)$$

die Fermiverteilung für Löcher beschreibt. Bei dieser Berechnung wird implizit angenommen, dass alle Ladungsträger am Transport teilnehmen. Für den Fall nicht entarteter Elektronen kann die Fermiverteilung in dem Integral aus Gleichung (52) vereinfacht werden und geht in die Boltzmannverteilung über. In diesem Fall, welcher in den in dieser Arbeit gezeigten Simulationen dem Fall von scharfen Bandkanten beziehungsweise diskreten Energieniveaus entspricht, ist der Zusammenhang zwischen der Ladungsträgerdichte und dem Ferminiveau durch

$$E'_F = -\frac{k_B T}{e} \frac{p'(x)}{p(x)} \quad (54)$$

gegeben.

5.5 Betrachtung der Impedanz bei Null Volt

In den vorhergegangenen Abschnitten wurde das theoretische Modell zur Berechnung der Strom-Spannungs-Kennlinien sowie der Impedanzspektren vorgestellt. Ein Spezialfall der sich aus diesen Gleichungen ergibt ist die Betrachtung der Impedanzmessung bei null Volt. In diesem Fall fließt kein DC-Strom und lediglich die superpositionierte Wechselspannung mit Amplitude U_{ac} und Kreisfrequenz ω ist am Bauteil angelegt. Diese Messung ist besonders dann interessant, wenn zusätzliche Informationen über den Gleichgewichtszustand des Bauteiles erhalten werden sollen, da das Messsignal nicht durch die injizierten Ladungen beeinflusst wird. In den folgenden Abschnitten werden daher die Gleichungen für die Interpretation der Impedanzmessung bei null Volt hergeleitet.

5.5.1 Gleichgewichtslösung für die komplexe Impedanz

Für den Fall einer nicht zu vernachlässigenden DC-Spannung U_{dc} kann die Impedanz mit Hilfe von Gleichung (38) und der daraus berechneten Spannung \hat{U}_{ac} berechnet werden. Für den Fall $U_{dc} = 0$ ist auch der DC-Strom null. Unter diesen Randbedingungen ergibt sich aus Gleichung (38)

$$\frac{\hat{j}_{ac}}{e\mu p(x) + i\omega\epsilon\epsilon_0 + \frac{d}{R_p A}} = \hat{F}_{ac} - 2\hat{F}_{Bl,ac} - \hat{E}'_{F,ac}(x). \quad (55)$$

Diese Gleichung beschreibt den AC-Stromfluss aufgrund des sinusförmigen Anteils der Wechselspannung. Durch Integration dieser Gleichung über die gesamte Bauteilschichtdicke d ergibt sich auf der rechten Seite unter Berücksichtigung von Gleichung (40) die AC-Spannung \hat{U}_{ac} . Da die Impedanz $Z(\omega)$ in Anlehnung an das ohmsche Gesetz zu $Z(\omega) = \frac{\hat{U}_{ac}}{\hat{j}_{ac}} \frac{1}{A}$ berechnet werden kann, folgt somit für die Impedanz des Bauteils bei null Volt

$$Z(\omega) = \frac{1}{A} \int_0^d \frac{1}{e\mu p(x) + i\omega\epsilon\epsilon_0 + \frac{d}{R_p A}} dx. \quad (56)$$

Diese Formulierung ermöglicht es den Real- und Imaginärteil der Impedanz, sowie daraus ableitbare Größen wie die Kapazität des Bauteiles bei null Volt zu beschreiben. Durch das Drift-Diffusions-Modell kann die Messung somit direkt zu den Material- und Bauteileigenschaften wie Injektionsbarrieren, der Lochbeweglichkeit, der Dotiereffizienz und parasitären Parallel- und Serienwiderständen in Verbindung gebracht werden.

5.5.2 Vergleich mit Ersatzschaltbildern

Eine alternative Möglichkeit, die Impedanzspektren zu beschreiben, ist die Verwendung von Ersatzschaltbildern des betrachteten Bauteils. Für OLEDs stellt eine Parallelschaltung aus einem Platten-Kondensator

mit Kapazität C und einem ohmschen Widerstand R das einfachste zu verwendende Ersatzschaltbild dar, das aber für viele Systeme nicht ausreicht und häufig um weitere RC-Glieder erweitert wird. Ein häufiger Kritikpunkt dieser Ersatzschaltbilder ist die Unbestimmtheit ihrer Anzahl, da diese selbst für ein und dasselbe Bauteil bereits für verschiedene Arbeitspunkte variieren kann. Ihre Wahl ist daher ab einem gewissen Grade willkürlich.

Ein alternativer Vorschlag zu der Verwendung makroskopischer RC-Glieder ist schematisch in Abbildung 21 gezeigt. Die Impedanz des dort vorgestellten RC-Gliedes für die OLED ist

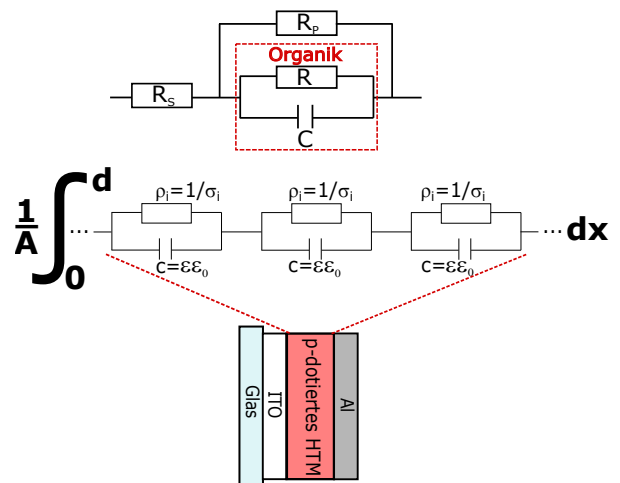
$$Z(\omega) = \frac{1}{\frac{1}{R} + i\omega C(\omega)}. \quad (57)$$

Im nächsten Schritt kann dieses makroskopische RC-Glied durch unendlich viele sogenannter ρc -Glieder mit differentiellm Widerstand $\rho = 1/\sigma$ und differentieller Kapazität $c = \epsilon\epsilon_0$ ersetzt werden. Diese differentiellen ρc -Glieder stellen räumlich veränderliche Leitfähigkeiten oder Kapazitäten aufgrund inhomogener Ladungsträgerdichten dar. Die Integration über die gesamte Schichtdicke d und die Berücksichtigung von SI-Einheiten führt in dieser differentiellen Beschreibung zu folgendem Ausdruck für die Impedanz $Z(\omega)$:

$$Z(\omega) = \frac{1}{A} \int_0^d \frac{1}{e\mu p(x) + i\omega\epsilon\epsilon_0} dx. \quad (58)$$

Bei Vergleich von Gleichung (58) mit Gleichung (56) wird deutlich, dass diese bis auf den Einfluss des Parallelwiderstandes R_p identisch sind. Dies bedeutet, dass die Beschreibung der Impedanz mit Hilfe des Drift-Diffusions-Ansatzes identisch zu einer Unterteilung des Bauteils in differentielle ρc -Gliedern ist. Im Drift-Diffusions-Ansatz werden räumliche Variationen in der Leitfähigkeit durch die Ortsabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration $p(x)$ beschrieben. Durch diese feine räumliche Auflösung können Variationen in der Leitfähigkeit und der Kapazität, welche z.B. durch Raumladungszonen oder Grenzflächen-

Abbildung 21: Schematischer Übergang von makroskopischen Ersatzschaltbildern zu differentiellen RC-Gliedern. Das zu betrachtende Bauteil wird hierbei in unendlich viele Bauteile mit differentiellm Widerstand $\rho_i = 1/\sigma_i$ und differentieller Kapazität $c = \epsilon\epsilon_0$ unterteilt. Die Integration über die Schichtdicke d ermöglicht somit die Berechnung der Impedanz $Z(\omega)$ der OLED. Diese Formulierung ermöglicht die Berücksichtigung räumlich variierender Leitfähigkeiten und Kapazitäten innerhalb des Bauteils.



dipole hervorgerufen werden können, physikalisch genauer dargestellt werden als mit einer endlichen Anzahl makroskopischer Ersatzschaltbilder.

5.6 Erweiterung auf Zweischichter

Die bisher diskutierten Gleichungen gelten für Einschichter, d.h. Bauteile bei denen sich nur eine Schicht eines organischen Halbleiters zwischen den Elektroden befindet. In der Regel bestehen OLEDs aus mehreren Schichten, welche auf verschiedene Funktionen ausgelegt sind wie beispielsweise der Injektion, des Transportes oder der Rekombination von Ladungsträgern. Da im Rahmen dieser Arbeit Hole-Only-Bauteile mit einem zweischichtigen Aufbau diskutiert werden, werden die zuvor hergeleiteten Gleichungen auf eine zweite Schicht erweitert.

Da das chemische Potential an den Elektroden nach wie vor durch den energetischen Abstand von Ionisationspotential zur Austrittsarbeit der Anode beziehungsweise Kathode definiert ist, ist die Randbedingung für den DC-Fall aus Gleichung (34) auch für einen Zweischichter wie in Abbildung 22 dargestellt gültig. Analog dazu wird sich auch im Falle einer Wechselspannung die Barriere an den Elektroden nicht ändern, wonach auch die Randbedingung aus Gleichung (42) seine Gültigkeit für ein zweischichtiges Bauteil behält. Innerhalb des Bauteils können sich die zwei Schichten hinsichtlich ihrer Schichtparameter, wie beispielsweise Beweglichkeit, Ionisationspotential oder dielektrischer Permittivität unterscheiden. Daher muss die Drift-Diffusions-Gleichung für die beiden Schichten unabhängig voneinander gelöst werden. Die Lösung der ersten Schicht an der Grenzfläche bilden dann die Anfangswerte für die Lösung der zweiten Schicht.

Unter Vernachlässigung von Dipolpotentialsprüngen an der Grenzfläche aufgrund von unbesetzten Oberflächenzuständen ergibt sich für den DC-Fall die Übergabebedingung zwischen erster und zweiter Schicht aufgrund der Tatsache, dass die dielektrische Verschiebung stetig sein muss:

$$F_{dc,2}(d_1) = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \cdot F_{dc,1}(d_1) \quad (59)$$

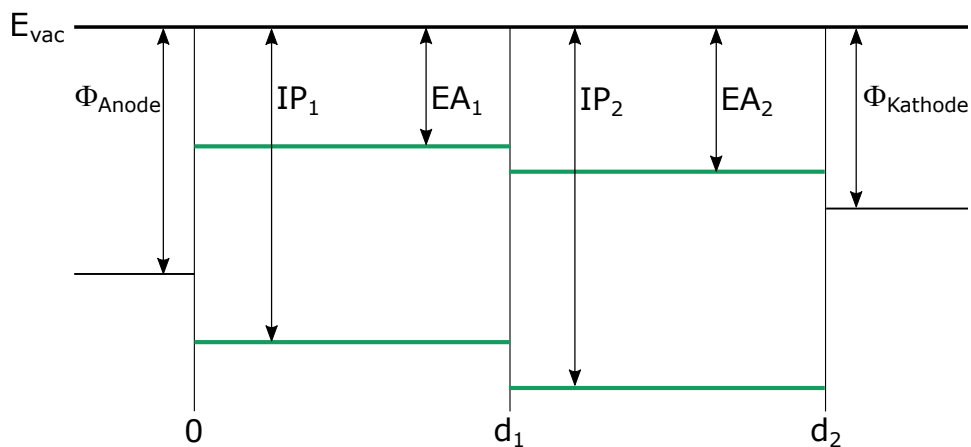


Abbildung 22: Andersondiagramm eines Zweischichters vor Kontaktbildung. Im Unterschied zu dem Andersondiagramm eines einschichtigen Bauteiles, wie es in Abbildung 18 schematisch dargestellt ist, kann aufgrund von unterschiedlichen Ionisationspotentialen eine Injektionsbarriere für Löcher an der Grenzfläche entstehen.

Hier beschreibt ϵ_1 die Permittivität der ersten Schicht und ϵ_2 die Permittivität der zweiten Schicht. Unterscheiden sich diese zwei Größen, kann das elektrische Feld F_{dc} an der Grenzfläche einen Sprung machen. Da die räumliche Entwicklung des Quasi-Ferminiveaus E_F^* von den Materialparametern und den Anfangswerten abhängt, ergibt sich für die Übergabebedingung an der Grenzfläche bei d_1

$$E_{F,dc,2}^*(d_1) = E_{F,dc,1}^*(d_1) + (IP_2 - IP_1). \quad (60)$$

Da der Referenzpunkt des Quasi-Ferminiveaus in diesem Modell das Ionisationspotential darstellt, verändert sich das Quasi-Ferminiveau nicht, sofern die Ionisationspotentiale der beiden Schichten identisch sind. Existiert ein energetischer Unterschied an der Grenzfläche, so verschiebt sich $E_{F,ac}^*$ dementsprechend.

Diese Überlegungen können analog zum Vorgehen bei Einschichtern auf den AC-Fall für die Grenzfläche angewendet werden. Auch bei Anlegen einer Wechselspannung muss die dielektrische Verschiebung stetig sein. Außerdem ergibt sich das Quasi-Ferminiveau aus dem Wert der ersten Schicht an der Grenzfläche d_1 . Der Unterschied zum DC-Fall ist nur, dass der energetische Unterschied ($IP_2 - IP_1$) konstant ist und keine Zeitabhängigkeit aufweist. Dadurch ergeben sich die Übergabebedingungen für das elektrische Feld F_{ac} und das Quasi-Ferminiveau $E_{F,ac}^*$ an der Grenzfläche wie folgt

$$F_{ac,2}(d_1) = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} F_{ac,1}(d_1) \quad \text{und} \quad (61)$$

$$E_{F,ac,2}^*(d_1) = E_{F,dc,1}^*(d_1). \quad (62)$$

Mit den hergeleiteten Gleichungen können somit analog zu Einschichtern die Strom-Spannungskennlinien sowie die Impedanzspektren eines zweischichtigen Bauteiles berechnet werden.

5.7 Fazit

Im Rahmen dieses Kapitels wurden die Gleichungen des Drift-Diffusions-Modelles für den Gleichstrom- und Wechselstrom-Fall hergeleitet, sowie eine Interpretation der Impedanzmessung bei null Volt ermöglicht.

Das entwickelte verwendete Modell wurde hierbei phänomenologisch anhand der Kontaktbildung einer MIM-Diode motiviert und hergeleitet. Hierbei wurde zwischen dem Gleichgewicht, in dem kein Strom fließt, sowie dem DC- und AC-Fall unterschieden. Für die Simulation der Strom-Spannung sowie der Impedanzspektroskopie-Messung ergibt sich jeweils ein System aus zwei nichtlinearen gekoppelten Differentialgleichungen, für deren Lösung zwei Randbedingungen benötigt werden. Diese ergeben sich aus den chemischen Potentialen an den Kontakten. Mithilfe dieses numerischen Modelles kann unter Vorgabe von Stromdichten j_{dc} und j_{ac} der Einfluss von Bauteil- und Materialparametern auf die elektrischen Kennlinien einer MIM-Diode studiert werden. Hierbei können die Injektionsbarrieren an den Elektroden, die Lochbeweglichkeit, die Anzahl an ionisierten Akzeptormolekülen, die Permittivität, die Kreisfrequenz, parasitäre Parallel- und Serienwiderstände und Schichtdicken variiert werden. Zusätzlich kann bei den Simulationen eine feldabhängige Beweglichkeit mit einem Poole-Frenkel-Verhalten, sowie eine aufge-

weitete Zustandsdichteverteilung berücksichtigt werden.

Aus dem allgemeinen Modell konnte des weiteren ein Spezialfall für null Volt hergeleitet werden. Hier ist keine Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie möglich, jedoch können die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie dazu genutzt werden um weitere Informationen über die Gleichgewichtssituation des Bauteils zu erlangen. Der Vergleich mit Ersatzschaltbildern hat gezeigt, dass die Beschreibung der Impedanz bei null Volt mit dem Drift-Diffusions-Modell einer Aneinanderreihung unendlich vieler differentieller ρc -Glieder entspricht.

Schlussendlich wurde die Simulation auf ein zweischichtiges Bauteil erweitert. Hier wurden analog zum Vorgehens für den Einschieber die Randbedingungen, sowie die Übergabebedingung an der Grenzfläche des Heterokontaktes für den DC- und den AC-Fall diskutiert.

In den folgenden zwei Kapiteln wird das Modell auf zwei verschiedene Fragestellungen angewendet: Zum einen auf die Impedanzspektroskopie von p-dotierten Lochtransportmaterialien bei null Volt und zum anderen auf die Strom- und Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien von Hole-Only-Bauteilen im Betrieb.



Teil III.

P-Dotierung organischer Halbleiter – Gleichgewichtsbetrachtungen

6 Charakterisierung p-dotierter Lochtransportmaterialien bei Null Volt

Im Rahmen dieses Teils wird das in Kapitel 5 hergeleitete Drift-Diffusions-Modell auf die elektrischen Bauteilkennlinien einer p-Dotierungsvariation für zwei verschiedene Lochtransportmaterialien angewendet. Zum einen wird das Dotierverhalten des Merck Lochtransportmaterials HTM-B vorgestellt und zum anderen für das in der Literatur bekannte Material α -NPD. Für beide Materialien werden die Strom-Spannungs-Kennlinien sowie die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie-Messungen diskutiert. In der vergleichenden Diskussion der Messergebnisse kristallisiert sich ein Dotierkonzentrationsabhängiges Maximum in der Kapazität für feste Frequenzen bei null Volt heraus und tritt für beide Materialien auf. Für eine ergänzende Charakterisierung der undotierten und dotierten Lochtransportmaterialien wurden daher neben den elektrischen Bauteilkennlinien ebenfalls Photoelektronenspektroskopie sowie IR-Ellipsometrie-Messungen in undotierter und p-dotierter Form für α -NPD und HTM-B durchgeführt.

Um die Dotierabhängigkeit der Kapazität bei null Volt näher zu untersuchen werden im nächsten Schritt theoretische Parametervariationen mit Hilfe des numerischen Modelles aus Abschnitt 5.5 simuliert. Durch die Anpassung der Impedanzspektren bei null Volt kann daraus die dotierabhängige Veränderung der Material- und Bauteilparameter für beide Lochtransportmaterialien bestimmt werden, wozu die Anzahl der ionisierten Akzeptormoleküle, die Barrieren an den Grenzflächen zu den Elektroden, die Lochbeweglichkeit, der Parallelwiderstand sowie die Permittivität gehören. Aus dieser Kombination von Messung und Simulation kann die Verteilung der Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit der Dotierkonzentration innerhalb der Bauteile ermittelt werden. Die Analyse der Impedanzspektren bei null Volt ermöglicht daher eine tiefgreifende Charakterisierung der p-Dotierung von Lochtransportmaterialien.

6.1 Vorstellung der Materialien

Die UPS-Spektren der Valenzbandspektren für die im Rahmen dieses Kapitels betrachteten Materialien, α -NPD, HTM-B sowie des p-Dotanden, werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt. Hierbei wird aus den aufgenommenen UP-Spektren das Ionisationspotential und die Austrittsarbeit von Filmen der reinen Materialien bestimmt, welche daraufhin vergleichend diskutiert werden. Die Photoelektronenspektroskopie Messungen wurden am Innovation Lab in Heidelberg in Zusammenarbeit mit Paula Connor durchgeführt. Die Ergebnisse sind in ihrer Masterarbeit und in Teilen in [Wiß+19] veröffentlicht. Die Werte sind mit zwei Nachkommastellen angegeben, der Messfehler beträgt jedoch 100 meV [Küh+17]. Da im Rahmen des Drift-Diffusions-Modells Grenzflächeneffekte vernachlässigt werden, beschränkt sich die Diskussion auf die intrinsischen Materialeigenschaften bei genügend hohen Schichtdicken der Lochtransportmaterialien.

6.1.1 HTM-B

HTM-B bezeichnet ein kommerziell vertriebenes Lochtransportmaterial von Merck. Das Molekül ist ein Triarylamin-Derivat mit zentraler Stickstoffeinheit und drei organischen Restgruppen. Die Strukturformel darf an dieser Stelle nicht gezeigt werden. In Abbildung 23 ist eine reduzierte Strukturformel zu sehen. Die chemische Synthese inklusive chemischer Strukturformel ist detailliert im Patent [Pfl+16] beschrieben.

Für die Charakterisierung wurde eine 20 nm dicke Schicht des Materials auf ein Ar^+ -Ionen geätztes ITO-Substrat unter Vakuum aufgedampft und ohne Unterbrechung des Vakuums mittels Photoelektronenspektroskopie vermessen. Die Schichtdicke von 20 nm wurde zuvor durch eine systematische Schichtdickenvariation bestimmt. Ab einer Schichtdicke von 20 nm überlagerten die Grenzflächeneffekte zwischen dem ITO und dem Lochtransportmaterial, durch beispielsweise innere Phasengrenzflächen oder modifi-

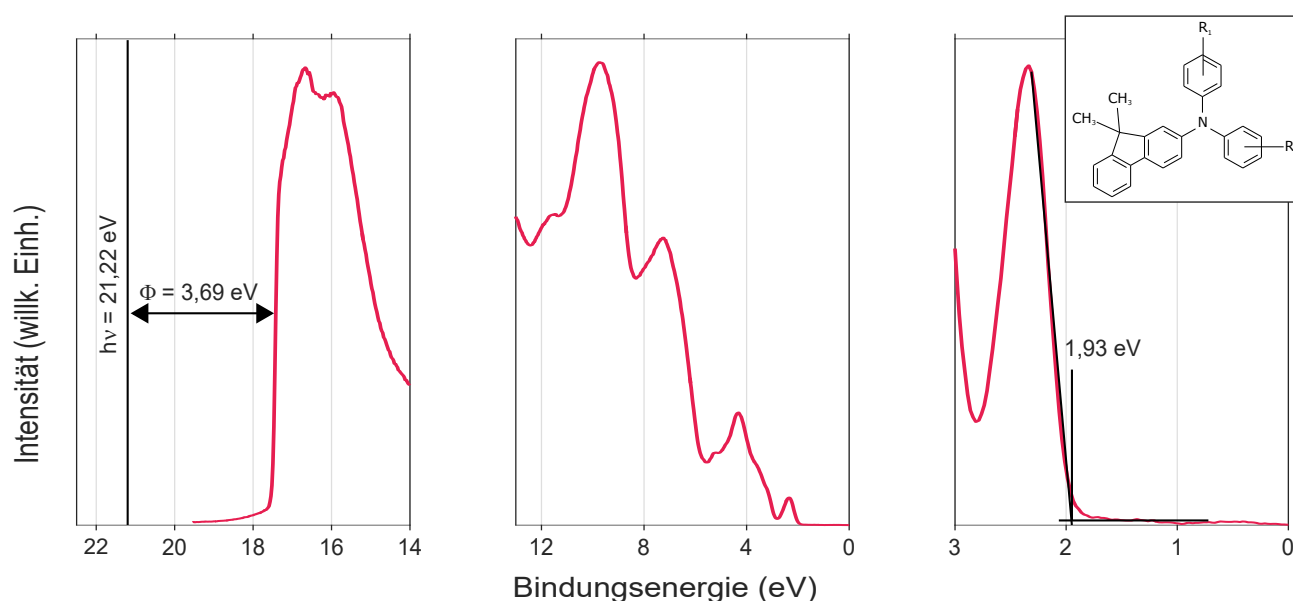


Abbildung 23: Valenzbandspektrum des undotierten HTM-B. **Links** Sekundärelektronenkante, in der **Mitte** das Valenzbandspektrum und **rechts** die HOMO-Einsatzkante.

zierte Reaktionsschichten, die Spektren nicht mehr und die intrinsischen Materialeigenschaften können ermittelt werden [Con16].

Das mittels UPS gemessene Valenzbandspektrum sowie die Sekundärelektronenkante sind in Abbildung 23 gezeigt. Aus der Lage der Sekundärelektronenkante lässt sich eine Austrittsarbeit von 3,69 eV ermitteln. Für die Bestimmung der HOMO-Position relativ zum Fermi-niveau E_F des ITO wird die Einsatzkante des Signales verwendet, welche für HTM-B bei 1,96 eV liegt. Gemeinsam mit der Austrittsarbeit ergibt sich somit ein Ionisationspotential von 5,62 eV. Die ermittelten Energiewerte sind in einem Andersondiagramm in Abbildung 26 aufgetragen.

6.1.2 α -NPD

Ein weiteres Lochtransportmaterial, welches im Rahmen des Dotierkonzentrationseinflusses auf die elektrischen Kennlinien betrachtet wurde, ist das literaturbekannte Lochtransportmaterial N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine, auch bekannt als α -NPD. Seine chemische Strukturformel ist in Abbildung 24 gezeigt. Es besteht aus einer zentralen Biphenyleinheit mit zwei tertiären Aminen in Paraposition. An den Stickstoffatomen ist jeweils eine Phenyl- und eine in α -Position gebundene Naphthylgruppe gebunden.

Für die Bestimmung der elektronischen Eigenschaften wurde eine 15 nm dicke Schicht auf ein mit Ar^+ -Ionen geätztes ITO-Substrat thermisch aufgedampft. Die Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie-Messungen des Valenzbandspektrums mittels UPS sind in Abbildung 24 dargestellt. Aus den Spektren und der Sekundärelektronenkante ergibt sich eine Austrittsarbeit von 3,69 eV und ein Ionisationspotential von 5,39 eV für α -NPD. Der Vergleich zu HTM-B mittels Andersondiagramm ist in Abbildung 26 gezeigt.

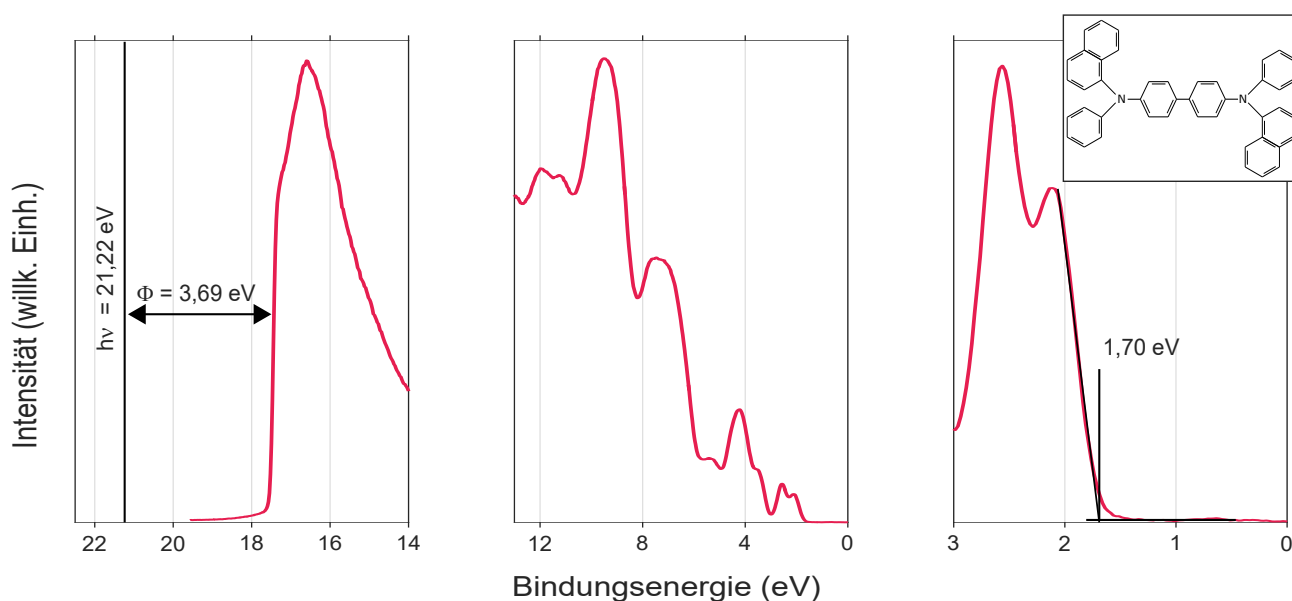


Abbildung 24: Valenzbandspektrum des intrinsischen α -NPD. **Links** Sekundärelektronenkante, in der **Mitte** das Valenzbandspektrum und **rechts** die HOMO-Einsatzkante.

6.1.3 P-Dotand

Um den Einfluss der p-Dotierung für HTM-B und α -NPD zu untersuchen wurde für beide Materialien derselbe p-Dotand mit variierender Konzentration verwendet. Seine chemische Struktur, sowie die Ergebnisse der UPS-Messungen sind in Abbildung 25 gezeigt. Die chemische Synthese wird detailliert in Patent [Zei+98] beschrieben. Für die Photoelektronenspektroskopie-Messungen wurde ein 15 nm dicker Film unter Vakuum auf ein mit Ar^+ -Ionen geätztes ITO-Substrat thermisch aufgedampft. Aus der Auswertung der Sekundärelektronenkante und des Valenzbandspektrums ergibt sich eine Austrittsarbeit von 5,93 eV und ein Ionisationspotential von 8,51 eV.

Der Vergleich der elektronischen Eigenschaften zeigt, dass der p-Dotand eine deutlich größere Austrittsarbeit und ein deutlich größeres Ionisationspotential als die betrachteten Lochtransportmaterialien HTM-B und α -NPD aufweist. Um die Ergebnisse der Valenzspektren und Sekundärelektronenkanten vergleichend diskutieren zu können sind die Ergebnisse der UPS-Messungen daher in dem dazugehörigen Andersondiagramm in Abbildung 26 dargestellt. Da sich durch das p-Dotieren die Anzahl an freien Ladungsträgern innerhalb der Lochtransportmaterialien erhöht und sich somit das Fermi-niveau E_F der Löcher verkleinert, kann das Fermi-niveau in dem Fall einer idealen p-Dotierung bis in die Zustandsdichte der Lochtransportmaterialien verschoben werden. Weitere Photoelektronenspektroskopie-Messungen von verdampften Filmen aus p-Dotand und Lochtransportmaterial in Abschnitt 6.4.2 zeigen jedoch, dass diese maximal mögliche Verschiebung nicht realisiert wird.

Ein gängiger Mechanismus, der den Prozess der p-Dotierung beschreibt, ist der Ladungsübertrag vom HOMO des Lochtransportmaterials auf das LUMO des p-Dotanden [Kah+06; Olt+12]. Die dadurch entstandene Fehlstelle stellt ein freies Loch dar, welches am Ladungstransport teilnehmen kann. Damit der Ladungstransfer innerhalb dieses Mechanismus vonstatten gehen kann, muss sich das LUMO des p-Dotanden energetisch unterhalb des HOMOs des Lochtransportmaterials befinden. Da das LUMO

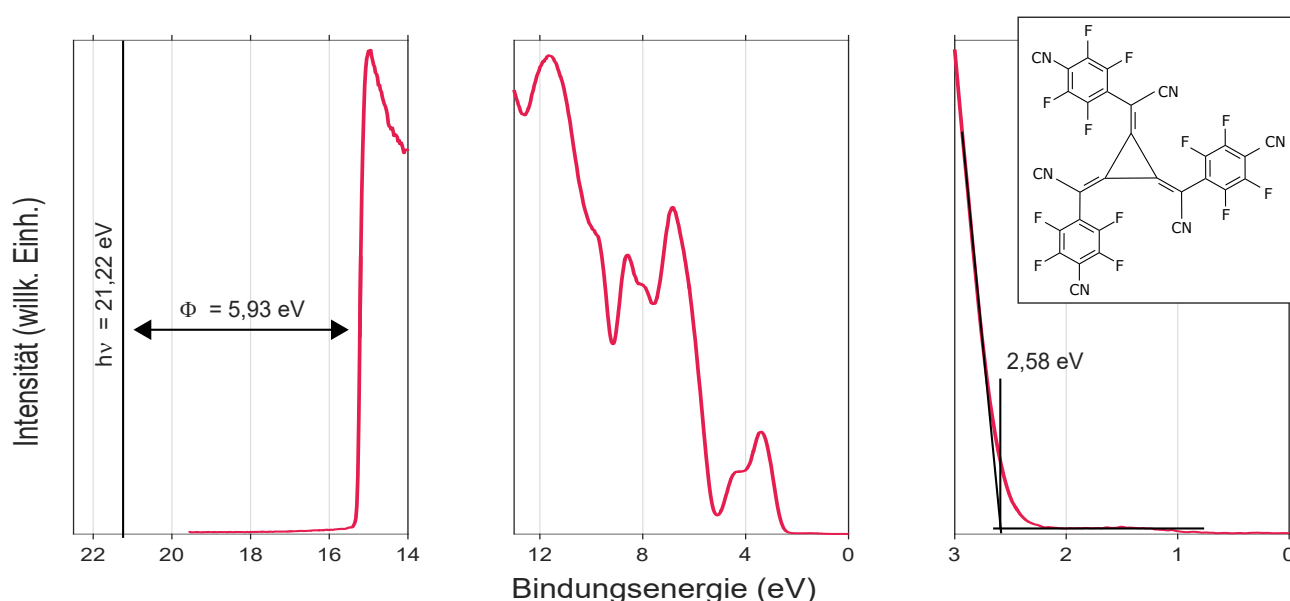


Abbildung 25: Valenzbandspektrum des p-Dotanden. **Links** Sekundärelektronenkante, in der **Mitte** das Valenzbandspektrum und **rechts** die HOMO-Einsatzkante.

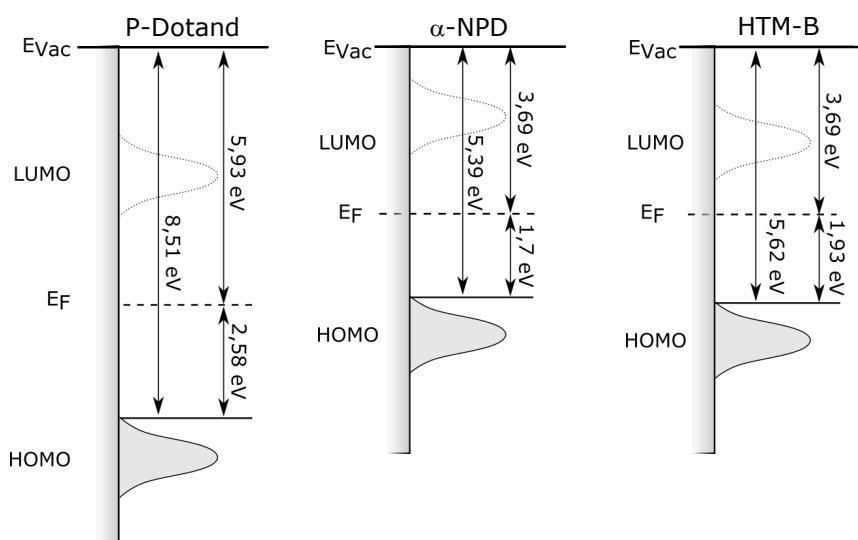


Abbildung 26: Andersondiagramm der Valenzspektren und Sekundärelektronenkante des verwendeten p-Dotanden und der zwei betrachteten Lochtransportmaterialien α -NPD und HTM-B. Da die LUMO-Einsatzkante nicht bestimmt werden kann ist diese nur schematisch angedeutet. Die Austrittsarbeit und das Ionisationspotential des p-Dotanden sind deutlich größer als die der Lochtransportmaterialien. Durch das p-Dotieren sollte sich die Austrittsarbeit vergrößern das Fermi-niveau E_F der Löcher verkleinern.

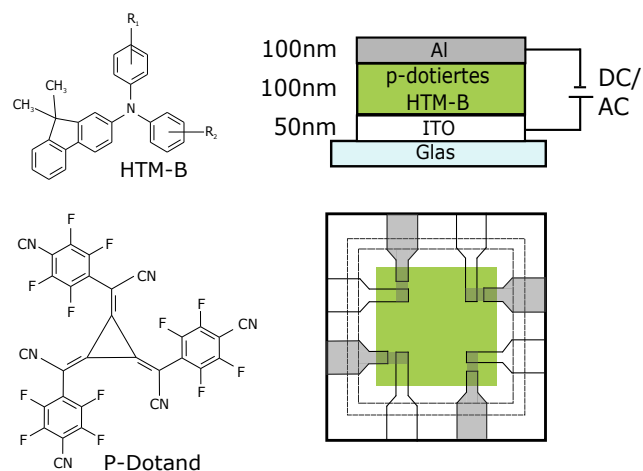
der Materialien nur mit Hilfe von inverser Photoelektronenspektroskopie gemessen werden kann, ist die Lage der LUMOs in Abbildung 26 nur schematisch angedeutet und konnte messtechnisch nicht quantitativ ermittelt werden. Daher wurden die energetischen Positionen der Molekülorbitale zusätzlich mittels DFT-Rechnungen bestimmt, hierbei wurde das Funktional B3LYP/6-31G* verwendet. Die Berechnungen wurden von Dr. Charlotte Walter durchgeführt. Die berechneten Werte sind in Tabelle 1 gezeigt. Aus den berechneten Werten für LUMO und HOMO kann eine Bandlücke von 2,60 eV für den p-Dotanden bestimmt werden. Da diese Bandlücke jedoch für die Gasphase berechnet wurde und auch die Messung mittels Photoelektronenspektroskopie einen Fehler von ± 50 meV aufweist, sollte die Kombination der zwei unterschiedlichen Methoden kritisch betrachtet werden und kann lediglich als Abschätzung verwendet werden. Vergleicht man diesen Wert mit dem Abstand zwischen HOMO-Einsatzkante und Ladungsneutralitätsniveau von 2,58 eV aus der UPS-Messung, so sollte die LUMO Einsatzkante unmittelbar oberhalb des Ladungsneutralitätsniveaus liegen und der p-Dotand eine starken n-Charakter aufweisen.

Material	LUMO _{DFT} (eV)	HOMO _{DFT} (eV)	Bandlücke _{DFT} (eV)
α -NPD	-1,85	-5,12	3,27
HTM-B	-1,61	-5,31	3,70
p-Dotand	-5,20	-7,80	2,60

Tabelle 1: DFT-Berechnung der Lochtransportmaterialien und des p-Dotanden. Aus den berechneten Werten für das LUMO und HOMO kann die Bandlücke berechnet werden. Für die Berechnung wurde das Funktional B3LYP/6-31G* verwendet.

Ein ganzzahliger Ladungsübertrag ist daher aufgrund der relativen Positionen möglich. Einhergehend sollte sich der Abstand der HOMO-Einsatzkante und des Ladungsneutralitätsniveaus durch Verdampfen des p-Dotanden mit dem Lochtransportmaterial verringern [Tie+18; Tie+12]. Die maximal mögliche Veränderung ist durch den energetischen Abstand der Austrittsarbeiten des Dotanden und Lochtransportmaterials gegeben. Vorangegangene Arbeiten haben jedoch gezeigt, dass durch die Bildung von Grenzflächen-Dipolen die Dotiereffizienz limitiert sein kann [May+12b]. Weiterführende Photoelektronenspektroskopie-Messungen von p-dotierten Systemen werden in Abschnitt 6.4.2 diskutiert.

Abbildung 27: Querschnitt und Draufsicht der untersuchten Hole-Only-Bauteile mit HTM-B und einer festen Schichtdicke von 100 nm. Die Konzentration des p-Dotanden wurde zwischen 0 vol. % und 20 vol. % variiert. Für jede Dotierkonzentration wurden Strom-Spannungs-Kennlinien (DC) und Impedanzspektren (AC) gemessen.



6.2 Elektrische Bauteilkennlinien von HTM-B

In den folgenden Abschnitten werden die elektrischen Kennlinien der Bauteile mit HTM-B vorgestellt. Die Substrate wurden hierbei mit Argon-Plasma behandelt, bevor das Lochtransportmaterial und der p-Dotand verdampft wurden. Bei einer konstanten Schichtdicke von 100 nm wurde die Konzentration des p-Dotanden variiert, um den Einfluss auf die Strom-Spannungs- und die Impedanzspektroskopie-Messungen zu diskutieren. Bei der Impedanzspektroskopie-Messung werden zum einen die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien bei einer festen Frequenz und zum anderen der Real- und Imaginärteil bei null Volt frequenzabhängig vorgestellt. Die Strom-Spannungs-Kennlinien wurden mit dem Messgerät Organic-Material-Analyser der Firma Sim4Tec aufgenommen und die frequenzabhängigen Impedanzspektren bei null Volt mit dem Messgerät PAIOS der Firma Fluxim.

6.2.1 Strom-Spannungs-Kennlinien

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der Hole-Only-Bauteile mit HTM-B aus Abbildung 27 sind für niedrige p-Dotierungen bis 2 vol. % in Abbildung 28 mit einer halblogarithmischen Skalierung gezeigt. Ausgehend von dem undotierten HTM-B (schwarze Linie) verringert sich die Einsatzspannung mit zunehmender p-Dotierung. Des Weiteren werden die Kennlinien deutlich steiler, was u.a. dazu führt, dass die Sym-

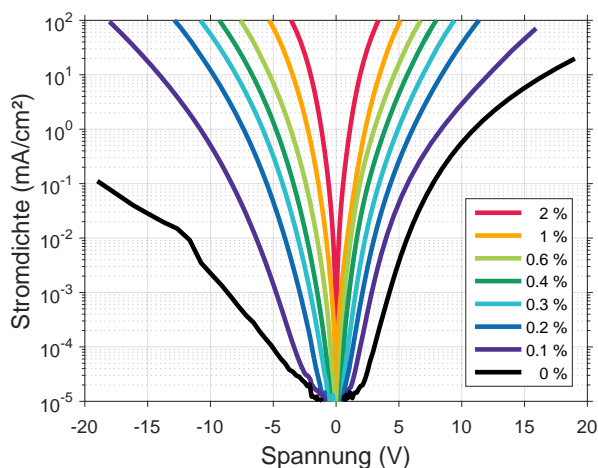


Abbildung 28: Halblogarithmische Darstellung der UI-Kennlinien der Bauteile aus Abbildung 27 für variierende p-Dotierungen bis 2 vol. %. Die Kennlinien für höhere p-Dotierungen sind in Abbildung 30 gezeigt. Mit zunehmender p-Dotierung werden die Kennlinien symmetrischer, steiler und die Stromdichte nimmt deutlich zu.

metrie der Kennlinien deutlich zunimmt. Das erkennt man sehr deutlich bei dem Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinie des undotierten Bauteiles mit einer p-Dotanden-Konzentration von 0,1 vol. %. Um im undotierten Bauteil (schwarze Linie) eine Stromdichte von $0,1 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ zu erreichen wird für das undotierte Bauteil eine Spannung von -18,5 V beziehungsweise +7,7 V benötigt. Aus dem Verhältnis ergibt sich ein Asymmetriefaktor von 2,4. Für die Dotierkonzentration von 0,1 vol. % hingegen liegen die entsprechenden Spannungen bei -8,3 V und +5,7 V, was zu einem Asymmetriefaktor zwischen positiver und negativer Spannungsrichtung von 1,5 führt. Dieser Trend setzt sich für weiter zunehmende p-Dotierungen weiter fort.

Um den Einfluss der p-Dotierung auf die Steigung genauer zu diskutieren, sind die Strom-Spannungs-Kennlinien aus Abbildung 28 nochmal mit doppellogarithmischer Skalierung in der linken Seite von Abbildung 29 dargestellt. Zusätzlich ist der Exponent β , welcher die Abhängigkeit der Stromdichte j von der Spannung U

$$j = \sigma \cdot U^\beta \quad (63)$$

angibt, abgebildet. Er wurde aus der Ableitung der doppellogarithmischen Strom-Spannungs-Kennlinien berechnet. Hierbei beschreibt σ die spezifische Leitfähigkeit des Materials. Für einen linearen Zusammenhang zwischen der Stromdichte j und der Spannung U bzw. für ein ohmsches Verhalten, nimmt β den Wert eins an. Für Raumladungsbegrenzte Ströme beträgt der Wert von β zwei. Für β -Werte größer als eins und kleiner als zwei ist der Stromfluss durch die Injektion begrenzt. Die Potentialabhängigkeit von β wird daher maßgeblich durch die Potentialabhängigkeit der Injektionseigenschaften der Grenzfläche bestimmt.

Für das undotierte HTM-B weisen die Strom-Spannungs-Kennlinien zunächst einen flachen und dann

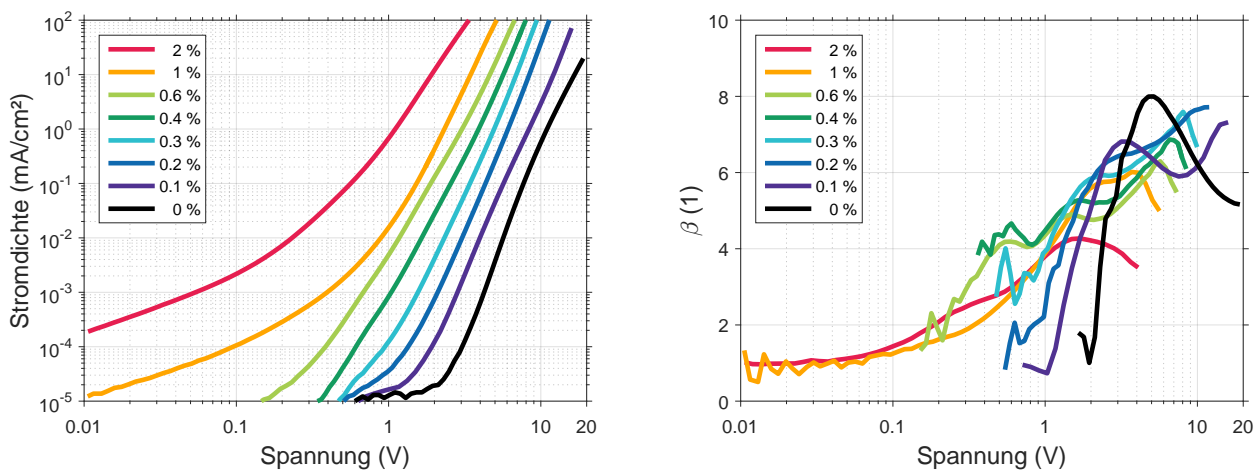


Abbildung 29: Links: Doppellogarithmische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauteile mit HTM-B aus Abbildung 27 für variierende p-Dotierung zwischen 0 % und 2 %. Mit zunehmender Dotierung verschiebt sich der steile Bereich der Strom-Spannungs-Kennlinien zu niedrigeren Spannungen. Ab einer Dotierkonzentration von 1 % ist ein ohmscher Bereich für niedrige Spannungen zu erkennen. Rechts: Exponent β nach Gleichung (63). Für Dotierkonzentrationen ab 1 % nähert sich β für kleine Spannungen dem Wert eins an, was einem ohmschen Verhalten entspricht.

einen sehr steilen Bereich auf, welcher sich mit zunehmender Dotierung zu kleineren Spannungen verschiebt. Ab einer Dotierung von 0,6 % weisen die Kennlinien einen kontinuierlichen Übergang vom ohmschen Bereich unterhalb von 0,1 V zu dem steilen Strom-Spannungs-Kennlinien-Bereich auf. Für die kleineren p-Dotanden Konzentrationen ist innerhalb des betrachteten Stromdichten-Bereiches kein ohmscher Bereich innerhalb der Kennlinien zu erkennen. Dies wird auch in dem Exponenten β deutlich. Für die p-Dotanden Konzentrationen von 1 % und 2 % nähert sich β für kleine Spannungen dem Wert eins an, was einem linearen Zusammenhang zwischen Strom und Spannung entspricht. Oberhalb von 0,1 V steigt β an, was auf die Injektion von Ladungen zurückgeführt werden kann. Da die intrinsische Leitfähigkeit des Materiales nicht ausreicht den Strom zu treiben, müssen zusätzliche Ladungen injiziert werden. Zu hohen Spannungen hin fällt β wieder ab. Da sich durch die Injektion von Ladungen eine Raumladung innerhalb des Bauteils aufbaut, liefert das nicht zu vernachlässigende elektrische Feld der Raumladung einen Beitrag zur Spannung. Im Grenzfall, dass nur die Drift der Ladungen den Strom treibt, spricht man von Raumladungs-begrenzten Strömen (Space Charge Limited Current - SCLC) und ein quadratischer Zusammenhang zwischen Stromdichte und Spannung $j \propto U^2$ stellt sich ein. Der Abfall von β kann daher als Übergang in diesem Raumladungs-begrenzten Fall interpretiert werden, welcher innerhalb des gewählten Messbereiches jedoch nicht erreicht wird. Für die geringeren p-Dotanden Konzentrationen ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Hinzu kommt hier jedoch, dass β abhängig von der Dotierkonzentration mehrere Maxima aufweist. Ab einer Dotierkonzentration von 0,1 % sind deutlich zwei Maxima in dem Spannungsverhalten von β zu erkennen, welche mit zunehmender Dotierung immer undeutlicher werden und ineinander übergehen. Da die Steigung des steilen Bereiches der Strom-Spannungs-Kennlinie maßgeblich durch die Potentialabhängigkeit der Injektion bestimmt ist und die Injektion selbst auch durch die Form der Zustandsdichte an der Grenzfläche bestimmt wird, enthält der Spannungsabhängige Verlauf von β u. a. Informationen über die Form der Zustandsdichte. Wie in Abbildung 20 skizziert ist die Anzahl der Ladungsträger durch das Produkt der Fermiverteilung für Löcher und die Zustandsdichte gegeben. Da man mit zunehmender Spannung die Fermiverteilung $1 - f(E)$ energetisch zu der HOMO-Einsatzkante verschiebt, erhöht sich die Ladungsträgerdichte schlagartig, sobald es neben dem exponentiellen Auslauf noch einen zusätzlichen Beitrag innerhalb der Zustandsdichte gibt. Dieser kann z.B. durch eine Ladungsträgerfalle oder ein Polaronzustand hervorgerufen werden. Da sich mit einer zunehmenden Ladungsträgerdichte auch die Leitfähigkeit σ erhöht, kann sich dadurch nach Gleichung (63) auch die Abhängigkeit des Stromes von der Spannung verändern, da plötzlich mehr Ladungen bereitstehen um den Strom durch das Bauteil zu tragen. Somit kann die Spannungsabhängigkeit des Exponenten β als Spannungsabhängige Ladungsträgerdichte-Veränderung interpretiert werden, welche durch die Überlappung der Fermiverteilung für Löcher mit der Zustandsdichte hervorgerufen wird. Um eine Korrelation zwischen der Spannungsabhängigkeit von β und den Injektionseigenschaften bzw. der Zustandsdichte an der Grenzfläche herzustellen, könnten in weiterführenden Arbeiten Grenzflächenexperimente durchgeführt werden. Aufgrund der Vielzahl an involvierten physikalischen Effekten, geht die Interpretation der Spannungsabhängigkeit von β über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. Die Strom-Spannungs-Kennlinien für höhere Dotierkonzentrationen bis 20 % sind mit halblogarithmischer Skalierung in Abbildung 30 dargestellt. Der hier gezeigte Spannungsbereich ist im Vergleich zu Abbildung 28 auf -5 V bis +5 V reduziert, um die Veränderungen in den Strom-Spannungs-Kennlinien mit zunehmender Dotierung zu verdeutlichen. Auch für die p-Dotanden-Konzentrationen von 3 % bis

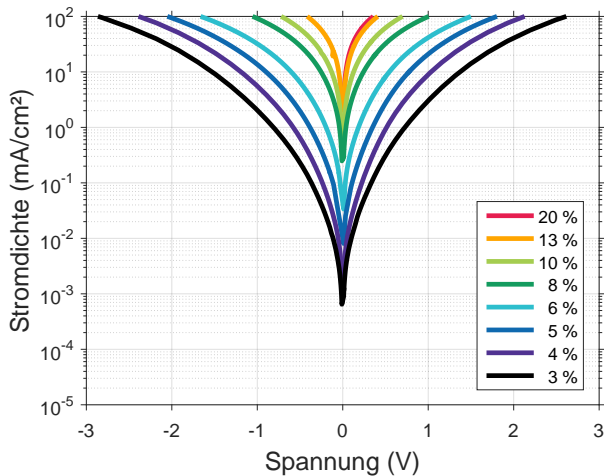


Abbildung 30: Halblogarithmische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinien aus Abbildung 27 für variierende p-Dotierung zwischen 3 % und 20 % für einen Spannungsbereich von -5 V bis +5 V. Mit zunehmender Dotierung ist ein sich monoton fortsetzender Trend zu symmetrischeren Kennlinien mit höheren Stromdichten zu erkennen.

20 % nimmt die Asymmetrie zwischen Vorwärts- und Rückwärtsrichtung mit zunehmender Dotierung ab. Gleichzeitig werden hohe Stromdichten bereits bei niedrigeren Spannungen erreicht. Ab einer Dotierkonzentration von 13 % ist innerhalb der Strom-Spannungs-Kennlinie keine weitere Veränderung festzustellen. Dies lässt darauf schließen, dass der Dotierprozess gesättigt ist. Die Kennlinien sind in Abbildung 31 nochmals in doppeltlogarithmischer Skalierung abgebildet.

In dieser Darstellung wird deutlich, dass sich das Injektionsverhalten deutlich mit zunehmender Dotierkonzentration verändert. Ab einer p-Dotanden Konzentration von 13 % weisen die Strom-Spannungs-Kennlinien über den gesamten Messbereich ein ohmsches Verhalten auf, was durch den Wert von eins für β verdeutlicht wird. Das bedeutet, dass die intrinsische Leitfähigkeit von HTM-B durch das p-Dotieren

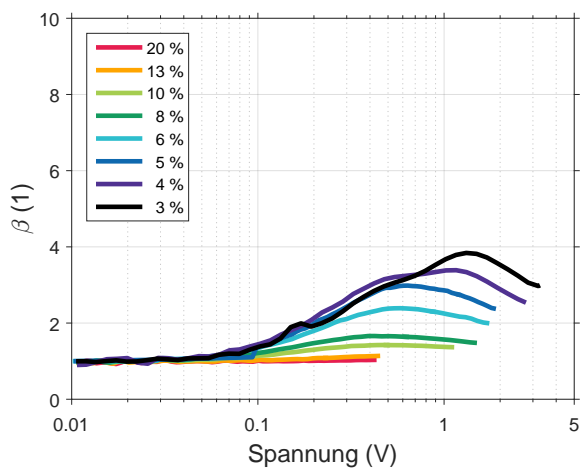
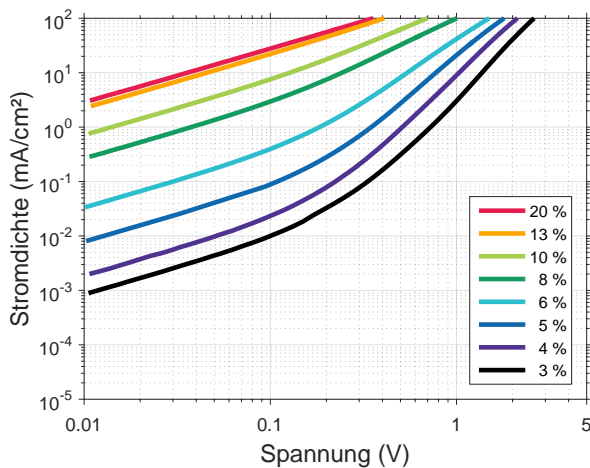


Abbildung 31: Links: Doppeltlogarithmische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauteile mit HTM-B aus Abbildung 27 für variierende p-Dotierung zwischen 3 % und 20 %. Mit zunehmender Dotierung verschwindet der steile Bereich innerhalb der Strom-Spannungs-Kennlinien. Ab einer Dotierkonzentration von 13 % verhalten sich die Bauteile über den gesamten Spannungsbereich ohmsch. Rechts: Exponent β nach Gleichung 63. Unterhalb von 0,1 V ist β eins, was einem ohmschen Verhalten entspricht. Für Dotierkonzentrationen unterhalb von 13 % steigt β oberhalb von 0,1 V auf einen Wert größer eins an, was darauf schließen lässt, dass zusätzliche Ladungsträger in den organischen Halbleiter injiziert werden müssen, um die intrinsische Leitfähigkeit zu steigern.

so stark erhöht wurde, dass keine zusätzlichen Ladungsträger injiziert werden müssen, um den Strom zu tragen. Für die Dotierkonzentrationen unterhalb von 13 % ist für kleine Spannungen ebenfalls ein ohmsches Verhalten festzustellen. Oberhalb von 0,1 V steigt β jedoch an und weist ein Maximum auf. Dieser Verlauf verdeutlicht, dass hier die intrinsische Leitfähigkeit nicht ausreicht und Ladungen injiziert werden müssen. Das Abfallen von β und das daraus entstehende Maximum könnte aufgrund einer sich aufbauenden Raumladung hervorgerufen werden. Im Grenzfall des Raumladungsbegrenzten Stroms beträgt der Wert von β zwei.

Obwohl alle in Abbildung 29 gezeigten Strom-Spannungs-Kennlinien einen ohmschen Bereich bei kleinen Spannungen aufweisen, ändert sich die Stromdichte mit zunehmender Dotierung trotzdem über mehrere Größenordnungen. Da die Stromdichte hier dem ohmschen Gesetz folgt und maßgeblich durch die Leitfähigkeit $\sigma = ep\mu$ bestimmt ist, muss sich also mit zunehmender p-Dotierung entweder die Anzahl freier Ladungsträger p oder die Lochbeweglichkeit μ um mehrere Größenordnung erhöhen.

6.2.2 Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien

Mittels Impedanzspektroskopie kann aus dem Real- und Imaginärteil der komplexen Impedanz $Z(\omega)$ die Kapazität des Bauteils berechnet werden. Da hierbei die AC-Frequenz und die Spannung variierbare Parameter sind, kann die Kapazität zum einen als Funktion der AC-Frequenz für eine konstante Spannung und zum anderen als Funktion der Spannung für eine feste Frequenz diskutiert werden. Um den Vergleich zu den vorher diskutierten Strom-Spannungs-Kennlinien zu ermöglichen, werden im Folgenden die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien der Bauteile für eine feste AC-Frequenz von 2,2 kHz diskutiert. Hierbei wurde die angelegte Spannung so gewählt, dass der Stromdichtenbereich von -100 mA/cm² bis +100 mA/cm² aus den Strom-Spannungs-Kennlinien abgedeckt wird.

Für das undotierte HTM-B ist die Kapazität über den gesamten Spannungsbereich konstant (schwarze Linie aus Abbildung 32) und unabhängig von der angelegten Spannung. Dieses Verhalten entspricht dem Verhalten eines Plattenkondensators C_{geo} der mit einem Dielektrikum mit Permittivität ϵ gefüllt ist und die Fläche A und Plattenabstand d besitzt. Sobald eine geringe Konzentration des p-Dotanden eingefügt

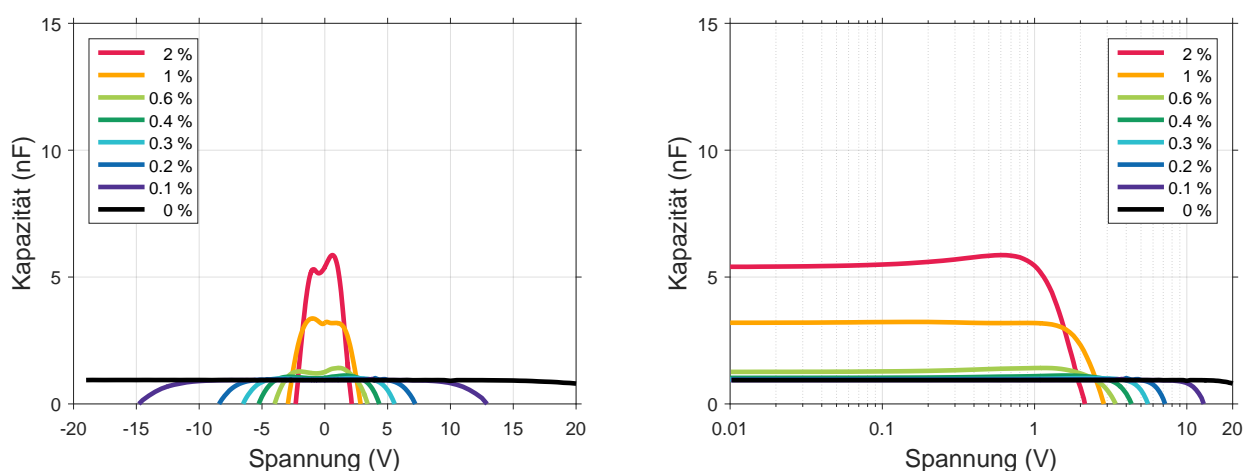


Abbildung 32: Links: Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien der HTM-B Bauteile aus Abbildung 27 mit variierender p-Dotierung von 0 % bis 2 % für eine feste AC-Frequenz von 2,2 kHz. Rechts: Halblogarithmische Darstellung der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien.

wird ändert sich dieses Verhalten. Die Kapazität fällt in positiver sowie negativer Spannungsrichtung für zunehmende Spannungen steil ab. Für jede Dotierkonzentration oberhalb von 0,1 % ist der Abfall der Kapazität zu erkennen. Mit zunehmender p-Dotierung sinkt die Spannung, bei der die Kapazität negativ wird. Das Konzept von negativen Kapazitäten mag zunächst überraschend sein und ist sehr unintuitiv. Negative Kapazitäten wurden für OLEDs bereits in zahlreichen Arbeiten diskutiert [KR11b; KR15; KR11a; Lee+12c; Lee+12a], wobei es bis jetzt keine einheitliche Erklärung für deren Auftreten gibt. Mit einem Ersatzschaltbildes kann eine negative Kapazität des Bauteiles durch eine zusätzlichen vorhandene Induktivität erklärt werden. Im Rahmen dieser Arbeit kann jedoch gezeigt werden, dass die Beschreibung mit makroskopischen Ersatzschaltbildern nicht ausreicht und differentielle Leitfähigkeiten sowie Kapazitäten zur Beschreibung der elektrischen Kennlinien verwendet werden müssen. Außerdem wird im Rahmen von Kapitel 9 eine phänomenologische Erklärung für negative Kapazitäten auf der Grundlage einer feldabhängigen Leitfähigkeit gegeben.

Zusätzlich tritt ab einer Dotierkonzentration von 0,4 % ein weiterer Effekt auf: Bei null Volt steigt die Kapazität an und ist nicht mehr spannungsunabhängig. Die Spannungsabhängigkeit hängt stark von der Dotierkonzentration ab. So weist z. B. die Kennlinie von 1 % ein Maximum bei null Volt und zwei weitere Maxima für Vorwärts- und Rückwärtsrichtung auf. Die Kennlinie für 2 % hingegen weist nur zwei Maxima jeweils in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung auf. Dieselben Messergebnisse für positive Spannungen sind nochmals mit logarithmischer Spannungsachse auf der rechten Seite von Abbildung 32 gezeigt. Man erkennt deutlich, dass sich die Spannung bei der die Kapazität negativ wird, mit zunehmender Dotierung verringert. Außerdem ist für die Dotierung von 2 % deutlich zu erkennen, dass die Kapazität über den Wert bei null Volt ansteigt.

Der Anstieg der Kapazität mit zunehmender Dotierung sowie die unterschiedlichen Maxima in den Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien kann auf die Ausbildung von Raumladungszonen an den Kontakten zum ITO und Aluminium zurückgeführt werden. Dieses Verhalten wurde bereits für die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien von Hetero-Kontakten n-dotierter organischer Halbleiter berichtet [Lee+12a; Lee+12c]. Hier wurde das Maximum in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung durch die Injektion von Ladungsträgern erklärt. Aufgrund der asymmetrischen Injektionsbarrieren an den Elektroden konnten diese Maxima eine Asymmetrie aufweisen. Auch ein einzelnes Maximum bei null Volt wurde diskutiert. Dieses wurde durch eine Verarmungszone mit Breite W am Halbleiter-Metall-Kontakt erklärt:

$$C_{0V}^{\text{Mott-Schottky}} = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{W}. \quad (64)$$

Hierbei wurde angenommen, dass die Kapazität bei null Volt ausschließlich durch den Mott-Schottky Kontakt bestimmt ist. Würden wir diese Erklärung auf unsere Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien anwenden, würde das bedeuten, dass sich die Verarmungszone an der Grenzfläche von HTM-B zum Aluminium mit zunehmender Dotierung verringert und dadurch die Kapazität bei null Volt kontinuierlich ansteigt. Für alle Dotierkonzentrationen, die innerhalb von Abbildung 32 diskutiert werden, trifft dies auch zu. Betrachtet wird jedoch die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien für höhere Dotierkonzentrationen, welche in Abbildung 33 gezeigt sind, so erkennt man schnell, dass sich dieser Trend nicht kontinuierlich fortsetzt. Hier erkennt man, dass sich die Asymmetrie zwischen Vorwärts- und Rückwärtsrichtung mit zunehmender Dotierkonzentration verringert. Dies entspricht einer Angleichung der Raumladungszonen hinsicht-

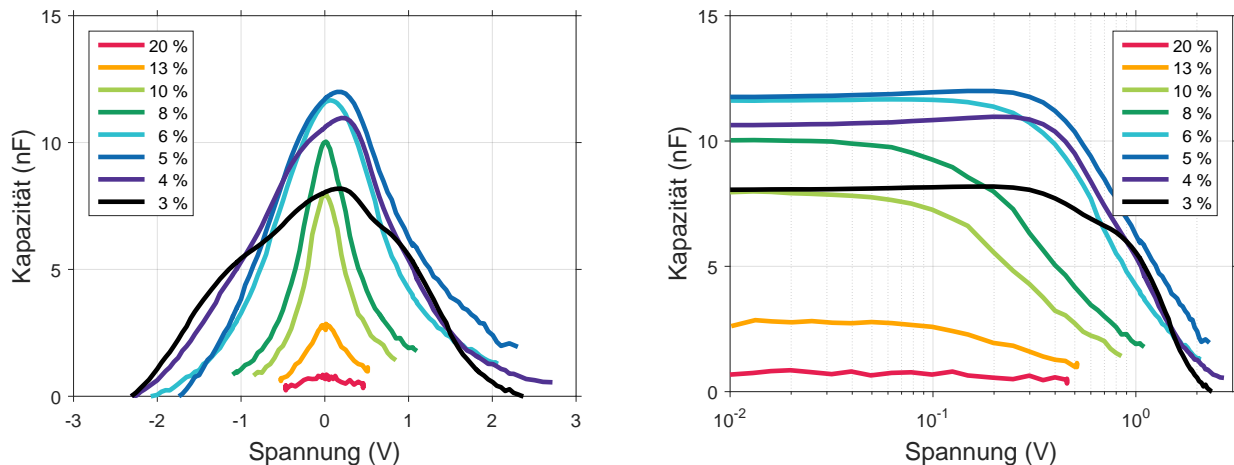


Abbildung 33: Links: Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien der HTM-B Bauteile aus Abbildung 27 mit variierender p-Dotierung von 3 % bis 20 % für eine feste AC-Frequenz von 2,2 kHz für einen reduzierten Spannungsbereich von -5 V bis +5 V. **Rechts:** Halblogarithmische Darstellung der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien.

lich ihrer räumlichen Ausbreitung bzw. Breite W . Bis zu einer Dotierkonzentration von 5 % steigt die Kapazität bei null Volt mit zunehmender Dotierkonzentration an. Ebenfalls ist ab dieser Dotierkonzentration nur noch ein einzelnes Maximum bei null Volt innerhalb der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien erkennbar. Wird die Dotierkonzentration weiter erhöht, sinkt die Kapazität bei null Volt wieder und erreicht bei hohen Dotierkonzentrationen von 20 % sogar wieder den Wert des undotierten HTM-Bs, welcher 1 nF beträgt. Dieses Abfallen wird ebenfalls in der halblogarithmischen Darstellung in der rechten Seite von Abbildung 33 deutlich. Das Abfallen der Kapazität für höhere Dotierkonzentrationen ist entgegen der Erwartungen aus dem Mott-Schottky-Modell. Für Pentacene-Bauteile beispielsweise wurde die Abhängigkeit der Kapazität bei null Volt von der Dotierkonzentration in [Pah+13] untersucht. Hier wurde ebenfalls ein Anstieg der Kapazität mit zunehmender p-Dotierung berichtet, ein Abfall der Kapazität bei null Volt wurde jedoch nicht beobachtet. Die Dotierkonzentration der Kapazität bei null Volt für die Bauteile mit HTM-B und hohe Dotierkonzentrationen kann nicht mit dem Mott-Schottky Modell erklärt werden. Im späteren Teil der Arbeit kann jedoch gezeigt werden, dass die Abnahme der Kapazität bei null Volt für hohe Dotierungen auf eine Veränderung der Raumladungszone zur Aluminium-Kathode und die daraus resultierende Ladungsträgerverteilung im Bauteil zurückgeführt werden kann.

Zusammenfassend kann man sagen, dass sich mit zunehmender Dotierung in den Strom-Spannungs sowie den Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien die Asymmetrie zwischen Vorwärts- und Rückwärtsrichtung monoton verringert. Die Kapazität bei null Volt hingegen folgt trotz kontinuierlich zunehmender Dotierkonzentration keinem monotonen Trend: Sie durchläuft bei 5 % ein Maximum und fällt daraufhin wieder auf den Wert des undotierten HTM-B ab. Da sich dieses überraschende Verhalten bei null Volt abspielt, wurden zusätzliche Impedanzspektroskopie-Messungen bei null Volt Bias-Spannung über einen Frequenzbereich von 1 Hz bis 1 MHz durchgeführt.

6.2.3 Impedanzspektren bei null Volt

Im folgenden Abschnitt werden die Impedanzspektren bei null Volt diskutiert. Dazu gehören zum einen das Frequenzverhalten des Real- und Imaginärteils der Impedanz sowie die Frequenzabhängigkeit der Kapazität von 1 Hz bis 1 MHz.

In Abbildung 34 sind der Real- und Imaginärteil der Impedanz für Dotierungen von 0 % bis 2 % gezeigt. Der Realteil des undotierten HTM-B (schwarze Linie) weist bei niedrigen Frequenzen einen Abfall auf und verläuft ab einer Frequenz von 20 kHz konstant. Das Plateau bei hohen Frequenzen kann durch einen parasitären Serienwiderstand, der durch die ITO-Anode verursacht wird, erklärt werden. Er wurde für ähnliche Bauteilkonfigurationen bereits in anderen Arbeiten diskutiert [Chu+17]. Es ist deutlich erkennbar, dass der Abfall unterhalb von 20 kHz ein Rauschen aufweist. Der Imaginärteil des undotierten HTM-B fällt über den gesamten Frequenzbereich mit ω^{-1} ab, was dem Verhalten eines Plattenkondensators entspricht. Diese Frequenzabhängigkeit lässt darauf zurück schließen, dass sich das Bauteil annähernd wie ein idealer Plattenkondensator verhält. Der Widerstand, welcher im Realteil gemessen ist, wird dann durch den parasitären Parallelwiderstand R_p dominiert.

Sobald das Lochtransportmaterial dotiert wird, verändert sich das Frequenzverhalten des Real- und Imaginärteils deutlich. Im Realteil bildet sich ein Plateau aus, welches sich mit zunehmender Dotierung zu höheren Frequenzen hin verschiebt. Ab einer Dotierung von 0,4 % ist bei niedrigen Frequenzen ein weiteres Plateau zu erkennen, welches mit zunehmender Dotierung abfällt. Für eine Dotierung von 2 % verschmieren diese Merkmale zunehmend, wodurch sich ein wellenförmiger Verlauf ergibt. Im Realteil der Impedanz bei null Volt führt die p-Dotierung also zu einem veränderten Frequenzverhalten, was sich durch eine zunehmende Anzahl an Plateaus äußert. Für ein RC-Glied bestehend aus einem Seri-

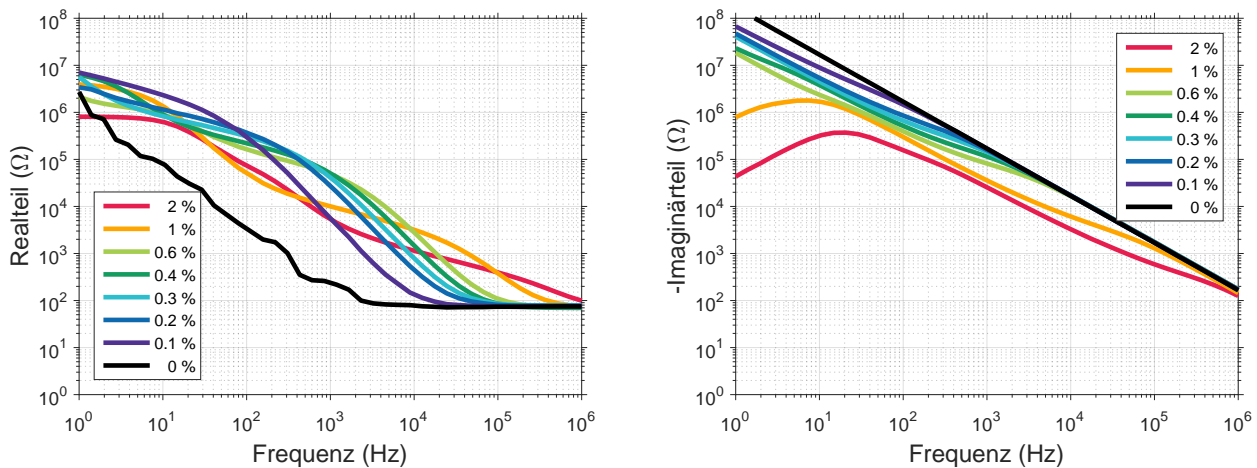


Abbildung 34: Links: Realteil der Bauteile aus Abbildung 27 für eine Spannung von null Volt für einen AC-Frequenz Bereich von 1 Hz bis 1 MHz. Dargestellt sind die Dotierkonzentrationen von 0 % bis 2 %. Mit zunehmender Dotierkonzentration ist ein Plateau zu erkennen, welches sich mit zunehmender p-Dotierung zu höheren Frequenzen hin verschiebt. Rechts: Dazugehöriger Imaginärteil. Das undotierte Bauteil (schwarze Linie) verhält sich wie ein Plattenkondensator und fällt mit ω^{-1} ab. Mit zunehmender Dotierung weicht der Imaginärteil von dem Verhalten des idealen Plattenkondensators ab und ein nicht homogenes Frequenzverhalten ist erkennbar. Ab einer Dotierung von 1 % ist ein deutliches Maximum zu erkennen, welches sich mit zunehmender p-Dotierung zu höheren Frequenzen verschiebt.

enwiderstand R_s , einem Parallelwiderstand R_p sowie einem Plattenkondensator C , wie in Abbildung 21 dargestellt, weist der Realteil zwei Plateaus auf: Ein Plateau bei niedrigen Frequenzen, welches dem Wert $(R_s + R_p)$ entspricht, und ein Plateau bei hohen Frequenzen, welches dem Wert des Serienwiderstandes R_s entspricht. Die zusätzlich auftauchenden Plateaus im Realteil der Bauteile mit HTM-B weisen daher daraufhin, dass sich in den Bauteilen mit HTM-B mit zunehmender Dotierung Regionen mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten ausbilden. Dies kann u. a. durch die Ausbildung von Raumladungszonen erklärt werden.

Im Imaginärteil weicht das Frequenzverhalten der schwach dotierten Bauteile bei niedrigen Frequenzen deutlich von dem Imaginärteil des undotierten HTM-B ab. Die Kennlinie des Bauteiles mit einer Dotierung von 0,1 % verläuft beispielsweise ab einer Frequenz von 100 Hz deckungsgleich mit der Kennlinie des undotierten HTM-B, unterhalb von 100 Hz weicht sie von dieser ab. Beim Vergleich dieses Verhaltens mit dem Realteil wird deutlich, dass das Zusammenlaufen dieser beiden Kennlinien im Imaginärteil mit der Frequenz im Realteil korreliert ist ab dem der gemessene Widerstand mit ω^{-2} abfällt. Mit weiter zunehmender Dotierung sinkt der Imaginärteil bei kleinen Frequenzen weiter ab und das Zusammenlaufen mit der Kennlinie des undotierten HTM-B verschiebt sich zu höheren Frequenzen. Dieses Verhalten korreliert deutlich mit dem des Realteiles. Ab einer Dotierung von 0,4 % knickt der Imaginärteil bei 1 Hz zusätzlich ab und es ist ab einer Dotierung von 1 % ein deutliches Maximum knapp unter 10 Hz zu erkennen. Dieses Maximum verschiebt sich mit zunehmender p-Dotierung zu höheren Frequenzen hin. Betrachtet man den gesamten Frequenzbereich, scheint es so, dass der Imaginärteil der Bauteile mit den Dotierungen von 1 % und 2 % eine Superposition mehrerer Maxima darstellt. Der Vergleich mit dem Realteil verdeutlicht, dass die Position jedes Maximums im Imaginärteil mit einem Abfallen eines Plateaus im Realteil verbunden ist. In einem RC-Glied, wie in Abbildung 21 dargestellt, entspricht die Position des Maximums im Imaginärteil der Ladezeit des Plattenkondensators. Die zusätzlichen Maxima in den gemessenen Imaginärteilen weisen daher daraufhin, dass mit zunehmender Dotierung in den Bauteilen mit HTM-B neue Ladeprozesse vorhanden sind.

Die aus dem Real- und Imaginärteil berechnete Kapazität bei null Volt ist in Abbildung 35 dargestellt. Die Kapazität des undotierten HTM-B ist über den gesamten Frequenzbereich mit 1 nF konstant und fällt

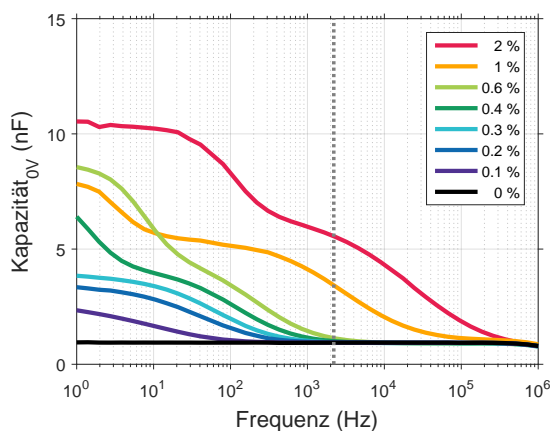


Abbildung 35: Kapazität der Bauteile mit HTM-B aus Abbildung 27 bei null Volt für eine Frequenz von 1 Hz bis 1 MHz. Das undotierte HTM-B ist über den gesamten Frequenzbereich konstant und verhält sich wie ein Plattenkondensator. Mit zunehmender Dotierung bilden sich Plateaus, welche mit zunehmender Dotierkonzentration in Anzahl und Amplitude zunehmen. Die Dotierung von 0,6 % weicht von diesem Verhalten deutlich ab. Die graue vertikale Linie zeigt die Frequenz von 2,2 kHz, welche im Rahmen von Abbildung 32 und 33 betrachtet wurde.

erst bei 1 MHz leicht ab. Dieses Abfallen kann aufgrund des vorhandenen parasitären Serienwiderstandes erklärt werden. Mit zunehmender p-Dotierung bilden sich zusätzliche Plateaus bei niedrigen Frequenzen aus. So weist beispielsweise die Kennlinie der Dotierung von 0,1 % eine Stufe bei niedrigen Frequenzen auf, welche mit zunehmender Frequenz abfällt und ab 100 Hz deckungsgleich mit der Kapazität des undotierten Bauteils verläuft. Dieser Punkt korreliert mit dem Punkt des Zusammenlaufens der innerhalb des Imaginärteils für die beiden Dotierungen erkennbar ist. Mit weiter zunehmender p-Dotierung steigt dieses Plateau weiter an, außerdem verschiebt sich der Punkt des Zusammenlaufens mit der Kennlinie des undotierten Bauteils kontinuierlich zu höheren Frequenzen. Ab einer Dotierung von 0,4 % bildet sich bei niedrigen Frequenzen ein zweites Plateau, sodass die Kapazität für weiter steigende Dotierungen ein mehrstufiges Frequenzverhalten aufweist. Die graue vertikal verlaufende gestrichelte Linie markiert die Frequenz von 2,2 kHz. Für diese Frequenz wurde in den vorherigen Abschnitten der Anstieg der Kapazität bei null Volt in den Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien aus Abbildung 32 und Abbildung 33 diskutiert. Die Bildung von zusätzlichen Plateaus bei mittleren Frequenzen in den Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien deutet daraufhin, dass in dem Bauteilen mit HTM-B für zunehmende Dotierungen Regionen mit unterschiedlichen Kapazitäten vorliegen. Somit unterscheiden sich die Bauteile von dem Verhalten des makroskopischen RC-Gliedes aus Abbildung 21.

Die Ergebnisse des Real- und Imaginärteils für die p-Dotierungen von 3 % bis 20 % sind in Abbildung 36 gezeigt. Die im Rahmen von Abbildung 36 diskutierten Plateaus innerhalb des Realteils sind deutlich verschmierter und nicht mehr voneinander zu trennen. Somit sind nur noch zwei dominante Plateaus innerhalb des Realteils erkennbar: Ein niedrig-frequentes Plateau, welches mit zunehmender Dotierung abnimmt, und ein hochfrequentes Plateau, welches unabhängig von der Dotierung ist. Der Wert des hoch-frequenten Plateaus liegt bei 80Ω und kann auch wie bei den niedrigeren Dotierkonzentrationen dem

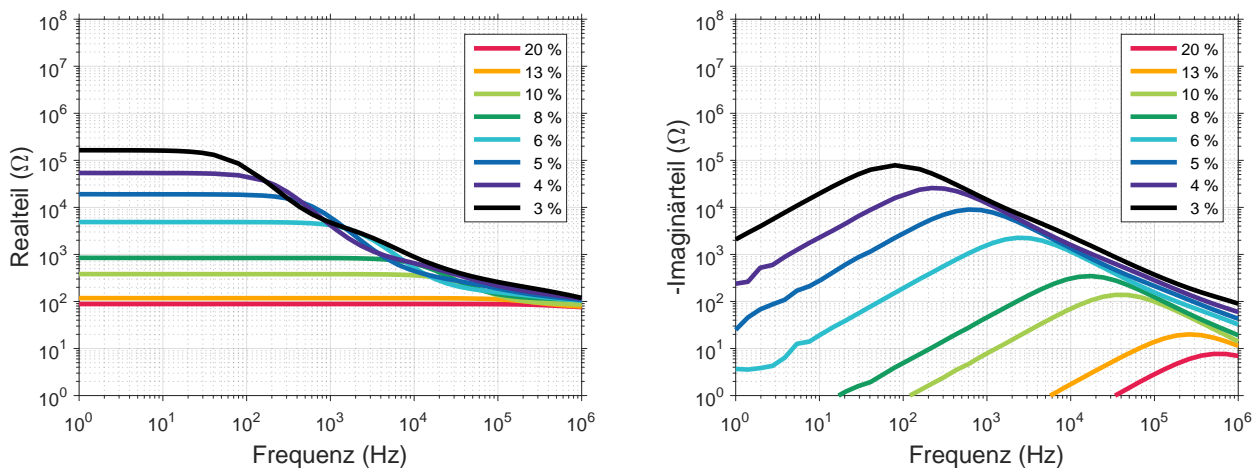


Abbildung 36: Links: Realteil der Bauteile aus Abbildung 27 für eine Spannung von null Volt für einen AC-Frequenz Bereich von 1 Hz bis 1 MHz. Dargestellt sind die Dotierkonzentrationen von 3 % bis 20 %. Die für niedrigere Dotierkonzentrationen zu erkennenden Plateaus verschmieren zunehmend, wodurch für hohe Dotierungen nur noch ein nieder und hoch frequentes Plateau zu erkennen ist. Mit zunehmender Dotierkonzentration sinkt das Plateau bei niedrigen Frequenzen kontinuierlich. Rechts: Dazugehöriger Imaginärteil. Das Hauptmaximum verschiebt sich mit zunehmender Dotierkonzentration zu höheren Frequenzen und nimmt vom Betrag her ab.

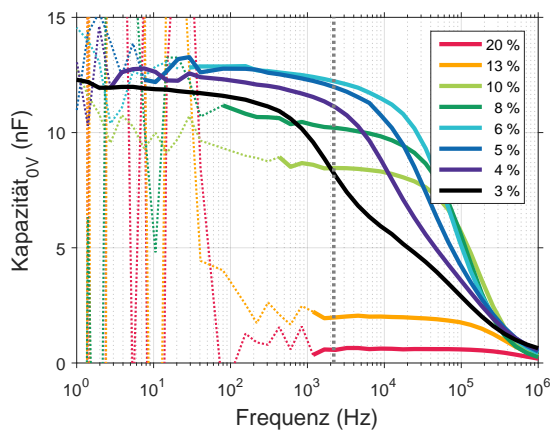


Abbildung 37: Kapazität der Bauteile aus Abbildung 27 für eine Spannung von null Volt und einer Frequenz von 1 Hz bis 1 MHz, welche sich aus dem Real- und Imaginärteil aus Abbildung 36 ergibt. Die vertikale grau gestrichelte Linie markiert die Frequenz von 2,2 kHz. Für hohe Dotierungen und niedrige Frequenzen weisen die Kapazitäten ein sehr starkes Rauschen auf, welches aus dem Rauschen innerhalb des Imaginärteils für kleine Frequenzen resultiert und durch die limitierte Auflösung der Messapparatur hervorgerufen wird. Um die Lesbarkeit zu verbessern, sind diese Messpunkte gestrichelt dargestellt.

parasitären Serienwiderstand aufgrund der ITO-Anoden zugeschrieben werden. Aus Arbeiten, welche die Impedanzspektren von OLEDs mit Ersatzschaltbildern korreliert haben, kann das niedrig-frequente Plateau der Leitfähigkeit des Materiales zugeschrieben werden [NSL07; Pah+13]. Die Tatsache, dass sich dieser Widerstand mit zunehmender Dotierung verringert ist konsistent mit der Erhöhung der Leitfähigkeit aufgrund der zunehmenden p-Dotierung. Innerhalb des Imaginärteils können ähnliche Beobachtungen getroffen werden: Die einzelnen Maxima verschmieren mit zunehmender p-Dotierung. Außerdem verschiebt sich das Hauptmaximum mit zunehmender p-Dotierung kontinuierlich zu höheren Frequenzen und nimmt vom Betrag her kontinuierlich ab.

Die dazugehörige Kapazität bei null Volt für die Dotierungen zwischen 3 % und 20 % ist in Abbildung 37 gezeigt. Aus Abbildung 36 wird ersichtlich, dass der Imaginärteil der Impedanz bei niedrigen Frequenzen ein Rauschen aufweist. Da die Kapazität aus dem Real- und Imaginärteil berechnet wird, überträgt sich dieses Rauschen bei niedrigen Frequenzen direkt in die Kapazität. Da der Imaginärteil mit zunehmender p-Dotierung sinkt, reduziert sich der Frequenzbereich in dem der Imaginärteil im Rahmen der Messgenauigkeit der Apparatur aufgelöst werden kann. Daher reduziert sich auch für die Kapazität mit zunehmender p-Dotierung der Frequenzbereich, in dem die Kapazität nicht von Rauschen überlagert wird. Die zwei Plateaus innerhalb der Kapazität, welche bereits für niedrigere Dotierkonzentrationen sichtbar waren, verschwinden mit zunehmender Dotierung. Ab einer Konzentration von 5 % ist nur noch ein Plateau innerhalb der Kapazität zu erkennen. Dieses nimmt ab einer Konzentration von 6 % ab. Für hohe Frequenzen fallen die Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien für alle Dotierkonzentrationen ab. Dieses Verhalten kann auf den parasitären Serienwiderstand zurückgeführt werden.

In den Abbildungen 35 sowie 37 markiert die vertikale gestrichelte Linie die Frequenz von 2,2 kHz. Die Kapazitäten bei null Volt bei dieser festen Frequenz sind als Funktion der Dotierkonzentration in Abbildung 38 dargestellt. Die schwarze vertikale gestrichelte Linie stellt die Kapazität des undotierten HTM-B dar. Diese Auftragung verdeutlicht, dass die Kapazität bei null Volt als Funktion der Dotierkonzentration ein Maximum durchläuft. Die Frequenz von 2,2 kHz wurde in dieser Auftragung gewählt, da sie die Mitte des betrachteten Frequenzbereiches repräsentiert. Für niedrigere Frequenzen sind die Kapazitäten durch

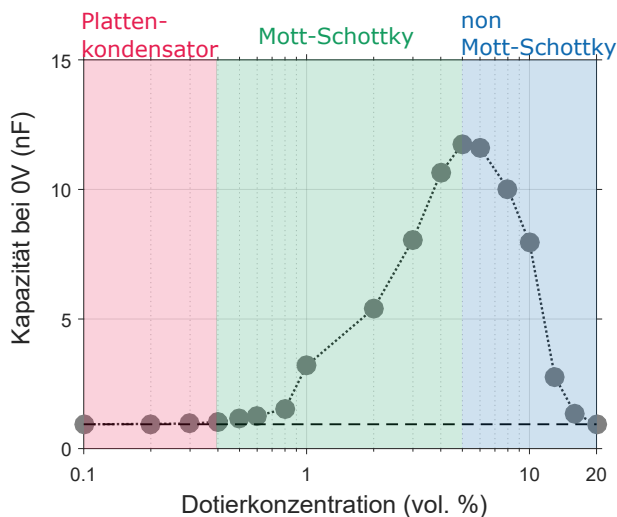


Abbildung 38: Kapazität bei null Volt für die Bauteile aus Abbildung 27 für alle betrachteten Dotierkonzentrationen bei einer AC-Frequenz von 2,2 kHz. Die schwarze gestrichelte horizontale Linie markiert die Kapazität des undotierten HTM-B. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Kapazität bei null Volt ein Dotierkonzentrations-abhängiges Maximum bei 6% durchläuft. Es wird deutlich, dass die Kapazität für niedrige und hohe Dotierungen identisch der des undotierten HTM-B ist.

das Rauschen unbrauchbar, bei hohen Frequenzen überwiegt der Einfluss des Serienwiderstandes. Für eine andere AC-Frequenz würde der Dotierkonzentrations-abhängige Verlauf aus Abbildung 38 daher zwar quantitativ anders aussehen, aber ebenfalls ein Maximum aufweisen. Bei geringen Dotierungen verhalten sich die Bauteile bei null Volt annähernd wie Plattenkondensatoren (in Abbildung 38 in rot dargestellt). Ab einer Dotierkonzentration von 0,4 % steigt die Kapazität bei null Volt an, was durch eine Verringerung der Breite der Raumladungszonen an den Elektroden mit Hilfe des Mott-Schottky-Modells erklärt werden kann (in Abbildung 38 in grün dargestellt). Ab einer Dotierung von 6 % sinkt die Kapazität bei null Volt unerwartet wieder ab, was nicht mit dem Mott-Schottky-Modell erklärt werden kann und auf eine Veränderung der Raumladungszonen an den Kontakten hindeutet (in Abbildung 38 in blau dargestellt).

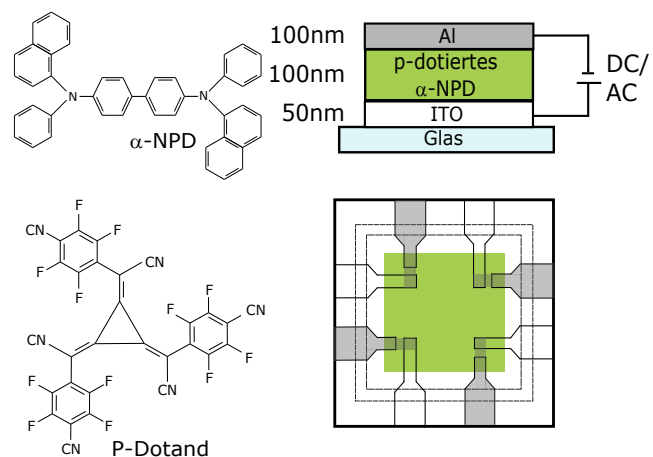
6.3 Elektrische Bauteilkennlinien von α -NPD

Analog zu HTM-B wurden die gleichen Bauteile mit dem Lochtransportmaterial α -NPD hergestellt. Sie sind schematisch in Abbildung 39 gezeigt. Hierbei wurden die identischen Dotierkonzentrationen wie für HTM-B gewählt, die Schichtdicke des organischen Halbleiters wurde bei 100 nm konstant gehalten und ebenfalls Strom-Spannungs sowie Impedanzspektroskopie-Messungen durchgeführt.

6.3.1 Strom-Spannungs-Kennlinien

Die Strom-Spannungs-Kennlinien für die Bauteile mit α -NPD sind für die Dotierkonzentrationen von 0 % bis 2 % in Abbildung 40 gezeigt. Die Trends die mit zunehmender Dotierkonzentration beobachtet werden sind die gleichen wie für die Bauteile mit HTM-B: Die Kennlinien werden deutlich steiler, symmetrischer und liefern bei gleichbleibender Spannungen höhere Stromdichten. Aus diesem Muster fällt die Dotierkonzentration von 0,4 % deutlich raus, da sie unterhalb von 2,5 V erhöhte Stromdichten aufweist, was in der doppeltlogarithmischen Darstellung von Abbildung 41 nochmals verdeutlicht wird. Dieses abweichende Verhalten kann durch Fehler während der Bauteilherstellung erklärt werden. Aufgrund von Verunreinigungen auf dem Substrat oder Qualitätsschwankungen in dem ITO können beispielsweise Pfade mit einer erhöhten Leitfähigkeit in dem Bauteil entstehen. Dies entspricht einem parasitären Kurzschluss beziehungsweise einer erhöhten Querleitfähigkeit.

Abbildung 39: Querschnitt und Draufsicht der untersuchten Hole-Only-Bauteile mit α -NPD und einer festen Schichtdicke von 100 nm. Die Konzentration des p-Dotanden wurde zwischen 0 vol.% und 20 vol.% variiert. Für jede Dotierkonzentration wurden Strom-Spannungs-Kennlinien (DC) und Impedanzspektren (AC) gemessen.



Ebenfalls in Abbildung 41 ist der Exponent β für die dazugehörigen Strom-Spannungs-Kennlinien dargestellt. Für das undotierte α -NPD durchläuft β ein Maximum und flacht zu hohen Spannungen hin ab. Sobald die Dotierkonzentration erhöht wird verändert sich auch der Spannungsabhängige Verlauf von β . Für die Konzentration von 0,1 % beispielsweise steigt der Exponent zu hohen Spannungen wieder an, was in der Strom-Spannungs-Kennlinie (lila Linie) nur schwer zu erkennen ist. Für weiter zunehmende p-Dotierungen sind in dem gewählten Messbereich jeweils zwei Maxima zu erkennen, welche jedoch nicht klar zu trennen sind und sich gegenseitig überlagern. Für die Dotierkonzentration von 2 % (rote Linie) sind sie beispielsweise deutlich verschmiert und nur schwer auseinander zu halten. Diese Dotierkonzentrationsabhängigkeit ist ähnlich zu dem Verhalten von HTM-B, auch hier waren zwei Maxima im Exponenten β zu erkennen, welche mit zunehmender p-Dotierung weiter zusammenwuchsen.

Unterhalb von 0,1 V nähert sich der Exponent β ab einer Dotierkonzentration von 0,3 % dem Wert eins an. Dies bedeutet einen linearen Zusammenhang zwischen Spannung und Stromdichte, was einem ohmschen Verhalten entspricht. Ähnlich zu dem Material HTM-B weist auch α -NPD für zunehmende Dotierungen einen ohmschen Bereich innerhalb der Strom-Spannungs-Kennlinie auf. Bei HTM-B trat dieser Effekt jedoch erst ab einer Dotierkonzentration von 1 % auf. Für Dotierungen bis 2 % erreicht β für keine der Kennlinien den Wert von zwei, das heißt es sind keine Raumladungs-begrenzten Ströme im

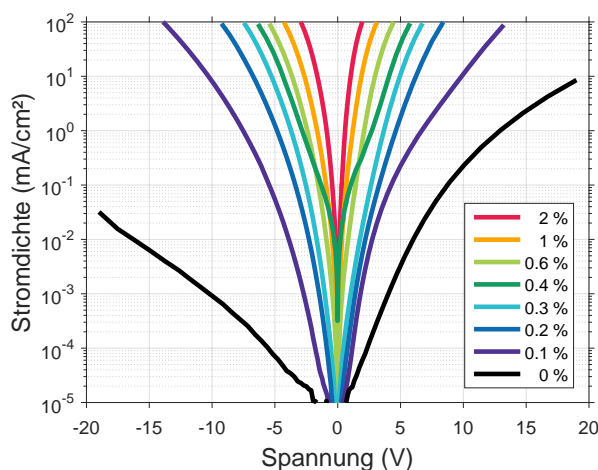


Abbildung 40: Halblogarithmische Darstellung der UI-Kennlinien der Bauteile aus Abbildung 39 für variierende p-Dotierungen bis 2 vol.%. Die Kennlinien für höhere p-Dotierungen sind in Abbildung 42 gezeigt. Mit zunehmender p-Dotierung werden die Kennlinien symmetrischer, steiler und die Stromdichte nimmt deutlich zu. Der Verlauf für 0,4 % (grüne Linie) weicht für Spannungen unterhalb von 2,5 V von diesem Trend ab, was auf parasitäre Kurzschlüsse zurückgeführt werden kann.

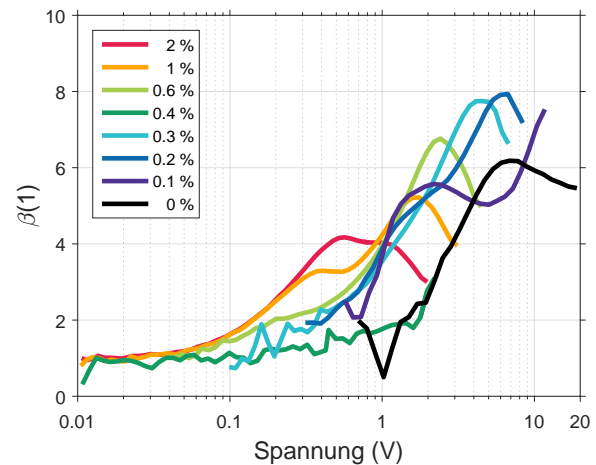
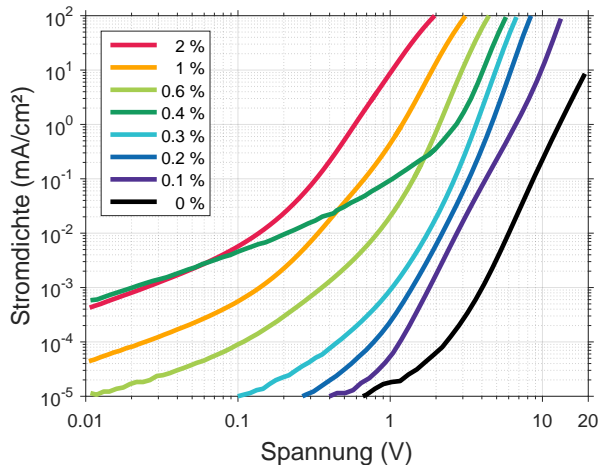


Abbildung 41: Links: Doppeltlogarithmische Darstellung der Strom-Spannungs Kennlinien der Bauteile mit α -NPD aus Abbildung 39 für p-Dotierung zwischen 0 % und 2 %. Mit zunehmender Dotierung verschiebt sich der steile Bereich der Strom-Spannungs-Kennlinien zu niedrigeren Spannungen. Ab einer Dotierkonzentration von 0,3 % ist ein ohmscher Bereich für niedrige Spannungen zu erkennen. Die Strom-Spannungs-Kennlinie der Konzentration von 0,4 % zeigt über einen wesentlich größeren Bereich ein ohmsches Verhalten, was durch parasitäre Kurzschlüsse hervorgerufen worden sein kann. Rechts: Exponent β nach Gleichung 63. Für Spannungen kleiner als 0,1 nähert sich β dem Wert von eins an, was einem ohmschen Verhalten entspricht. Oberhalb von 0,1 V steigt β an und weist abhängig von der Dotierkonzentration ein oder zwei Maxima auf.

Bauteil vorhanden. Ähnlich wie bei HTM-B weisen die β -Werte für die Bauteile mit α -NPD eine große Spannungsabhängigkeit dar. Das bedeutet, dass wie bei HTM-B der Stromfluss in den Bauteilen von α -NPD durch die Injektion limitiert wird. Für HTM-B als auch für α -NPD beträgt β maximal den Wert von ca. acht, bei beiden Materialien trägt die Injektion daher in einem ähnlichen Maße dazu bei den Stromfluss durch das Bauteil zu bewerkstelligen. Die beobachteten Maxima könnten in diesem Zusammenhang beispielsweise durch die Spannungsabhängigkeit der Grenzflächeneigenschaften oder durch die Zustandsdichte von α -NPD, welche sich mit zunehmender Dotierung verändert, verursacht werden.

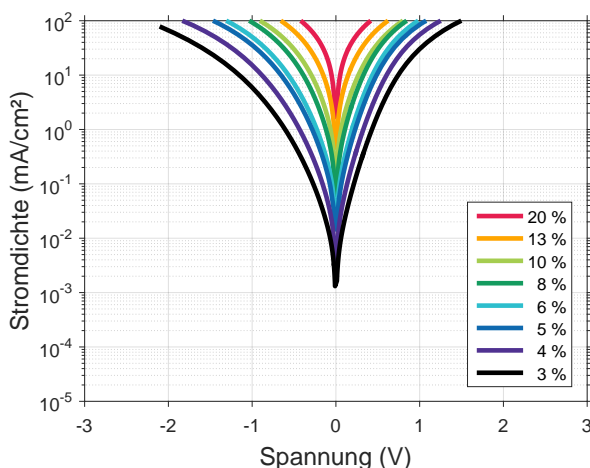


Abbildung 42: Halblogarithmische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauteile aus Abbildung 39 für variierende p-Dotierungen von 3 % bis 20 % für einen reduzierten Spannungsbereich von -3 V bis +3 V. Die Trends halten auch hier mit zunehmender p-Dotierung an: Die Kennlinien werden zunehmend symmetrischer, steiler und die Stromdichte nimmt deutlich zu.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien für Dotierkonzentrationen von 3 % bis 20 % sind in Abbildung 42 dargestellt. Der Spannungsbereich ist zur besseren Darstellung im Vergleich zu den vorherigen Kennlinien auf -3 V bis +3 V reduziert. Auch für diese Dotierkonzentrationen setzen sich die zuvor diskutierten Trends fort. Die Strom-Spannungs-Kennlinien werden zunehmend symmetrischer und auch die Stromdichten nehmen bis zu einer Konzentration von 20 % stetig zu. Im Vergleich dazu, war innerhalb der Strom-Spannungs-Kennlinien von HTM-B nur ein marginaler Unterschied zwischen den Dotierkonzentrationen von 13 % und 20 % erkennbar. Bei α -NPD hingegen unterscheiden sich die Kennlinien dieser beiden Dotierungen noch deutlich. Dies wird auch in der doppeltlogarithmischen Auftragung in Abbildung 43 und der Spannungsabhängigkeit des Exponenten β deutlich.

Für alle Dotierkonzentrationen zwischen 3 % und 20 % weist β nur ein Maximum auf, welches sich mit zunehmender Dotierkonzentration zu niedrigeren Spannungen verschiebt, abnimmt und abflacht. Bei HTM-B hat β für hohe Dotierungen noch zwei ineinander verschwommene Maxima aufgewiesen. Unterhalb von 0,1 V nimmt β für alle Dotierkonzentrationen der Bauteile mit α -NPD den Wert eins an. Ab einer Dotierkonzentration von 20 % ist β annähernd spannungsunabhängig und hat den Wert eins. Bei HTM-B war β bereits ab einer Dotierkonzentration von 13 % spannungsunabhängig. Diese Dotierabhängigkeit des Exponenten β spiegelt sich direkt in den Veränderungen innerhalb der Strom-Spannungs-Kennlinien wieder. Mit zunehmender Dotierung verschieben sich die Kennlinien zu niedrigeren Spannungen und flachen ab. Der steile Bereich innerhalb der Strom-Spannungs-Kennlinien verschwindet, für die höchste Dotierung weist die Strom-Spannungs-Kennlinie über den gesamten Spannungsbereich ein ohmsches Verhalten auf.

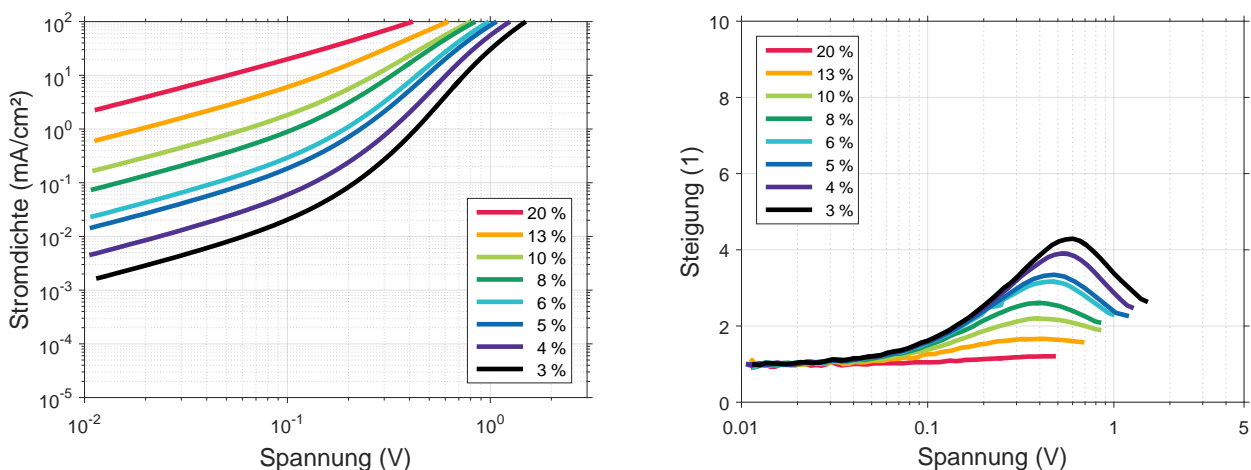


Abbildung 43: Links: Doppeltlogarithmische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauteile mit α -NPD aus Abbildung 39 für variierende p-Dotierung zwischen 3 % und 20 %. Zur Verbesserung der Darstellung, sind die Kennlinien bis +3 V dargestellt. Mit zunehmender p-Dotierung weitet sich der ohmsche Bereich der Strom-Spannungs-Kennlinien zu höheren Spannungen aus. Für eine Dotierung von 20 % ist die Strom-Spannungs Kennlinie komplett ohmsch. Rechts: Exponent β nach Gleichung (63). Oberhalb von 0,1 V steigt β an und weist für alle gezeigten Dotierkonzentrationen ein Maximum auf. Unterhalb von 0,1 V ist der Wert von β eins, was einem linearen bzw. ohmschen Verhalten entspricht.

6.3.2 Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien

Die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien der Bauteile mit α -NPD aus Abbildung 39 sind für lineare und logarithmische Spannungsachsen in Abbildung 44 dargestellt. Der Spannungsbereich ist dabei so gewählt, dass der Stromdichtenbereich von -100 mA/cm^2 bis $+100 \text{ mA/cm}^2$ abgedeckt ist. Die Kapazität des undotierten α -NPD beträgt $1,07 \text{ nF}$. Im Vergleich dazu beträgt die Kapazität des undotierten HTM-B $0,93 \text{ nF}$. Unter der Voraussetzung, dass die Schichtdicke gleich ist, muss die dielektrische Permittivität ϵ von α -NPD daher geringer sein als die von HTM-B. Ein weiterer Unterschied, den α -NPD im Vergleich zu HTM-B aufweist, ist die Änderung der Kapazität mit zunehmender p-Dotierung. Bei α -NPD steigt die Kapazität bei $2,2 \text{ kHz}$ schon mit $0,1 \%$ deutlich an, wohingegen bei den entsprechenden Bauteilen mit HTM-B erst ab einer Dotierkonzentration von $0,4 \%$ ein deutlicher Unterschied zu dem Verhalten des Plattenkondensators festzustellen war. Ein weiterer Unterschied ist, dass die Maxima für die Bauteile mit α -NPD deutlich breiter sind als für HTM-B. Bei α -NPD sind für die Dotierkonzentrationen von $0,1 \%$ bis 1% zwei deutliche Maxima für positive und negative Spannungen zu erkennen. Diese zwei Maxima sind für 2% fast vollkommen miteinander zu einem Maximum bei null Volt verschmiert und nur in der doppeltlogarithmischen Auftragung deutlich voneinander zu trennen.

Diese Trends setzen sich mit weiter ansteigender Dotierkonzentration fort, wie in Abbildung 45 ersichtlich wird. Hier erkennt man, dass ab einer Dotierkonzentration von 8% nur noch ein Maximum bei null Volt zu erkennen ist. Da der Anstieg der Kapazität auf die Bildung von Raumladungszonen an den Kontakten zurückgeführt werden kann, kann das Aufspalten der Kapazität in zwei Maxima aufgrund von unterschiedlichen Injektionsbarrieren für Löcher an den unterschiedlichen Elektroden zurückgeführt werden. Für den Strom in negative Spannungsrichtung werden die Löcher von der Kathode in das Lochtransportmaterial injiziert, für positive Spannungen hingegen von der Anode in das Lochtransportmaterial. Da die Elektrodenmaterialien unterschiedliche Austrittsarbeiten besitzen, können während der

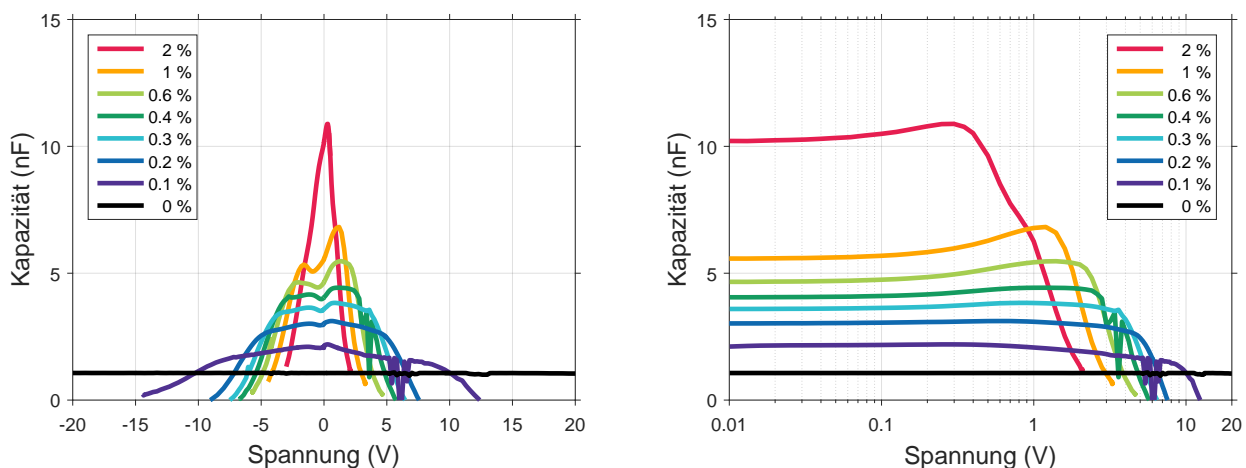


Abbildung 44: Links: Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien der Bauteile mit α -NPD aus Abbildung 39 mit variierender p-Dotierung von 0% bis 2% für eine feste AC-Frequenz von $2,2 \text{ kHz}$. Rechts: Halblogarithmische Darstellung der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien. Der gewählte Spannungsbereich entspricht dem der Strom-Spannungs-Kennlinien aus Abbildung 40. Mit zunehmender Dotierung bilden sich zwei Maxima, welche zunehmend miteinander verschmelzen.

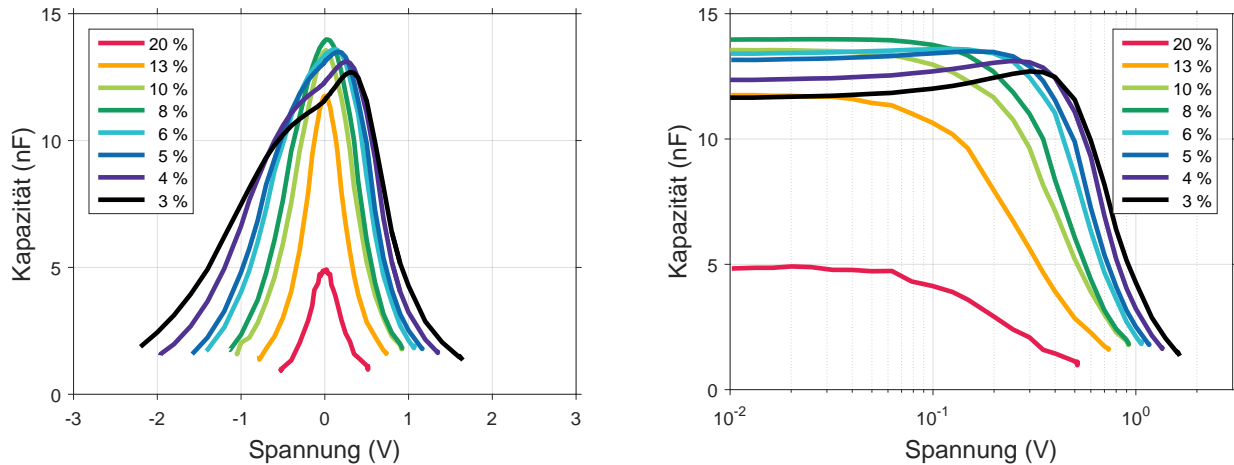


Abbildung 45: Links: Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien der Bauteile mit α -NPD aus Abbildung 39 mit variierender p-Dotierung von 3 % bis 20 % für eine feste AC-Frequenz von 2,2 kHz. **Rechts:** Halblogarithmische Darstellung der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien. Der gewählte Spannungsbereich ist auf -5 V bis +5 V reduziert. Mit zunehmender Dotierung werden die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien zunehmend symmetrischer. Bei der Dotierung von 8 % hat die Kapazität bei null Volt ihren maximalen Wert und fällt für weiter ansteigende Dotierkonzentrationen ab.

Kontaktbildung unterschiedliche Barrieren für die Löcher entstehen. Ein ähnliches Verhalten wurde in [Lee+12a; Lee+12c] diskutiert. Um den Einfluss der Injektionsbarriere auf die Kapazität-Spannungs-Kennlinien tiefgreifender zu diskutieren, könnten zukünftig Photoelektronenspektroskopie-Messungen der Grenzfläche des Lochtransportmaterials zum ITO sowie zum Aluminium durchgeführt werden.

Für weiter ansteigende p-Dotierungen sinkt auch bei α -NPD die Kapazität bei null Volt weiter ab. Analog zu den Bauteilen mit HTM-B deutet dies auf eine Veränderung der Raumladungszonen an den Elektroden mit zunehmender Dotierung hin. Dieses Verhalten gleicht dem vom HTM-B, nur dass die Kapazität bei null Volt für HTM-B bereits bei 6 % abgefallen ist. Bei α -NPD hingegen fällt die Kapazität ab einer p-Dotierung von 8 % ab.

6.3.3 Impedanzspektren bei null Volt

Auch für α -NPD wurden die Impedanzspektren bei null Volt über einen Frequenzbereich von 1 Hz bis 1 MHz aufgenommen. Für die niedrigeren Dotierkonzentrationen von 0 % bis 2 % sind der Real- und Imaginärteil in Abbildung 46 abgebildet, die daraus berechnete Kapazität ist in Abbildung 47 gezeigt.

Für das undotierte α -NPD verläuft der Realteil zwischen 10 kHz und 1 MHz konstant. Zu niedrigen Frequenzen hin steigt er an und weist ein starkes Rauschen auf. Sobald eine geringe Konzentration des p-Dotanden eingebracht wird, verändert sich dieses frequenzabhängige Verhalten drastisch. Bereits für eine Dotierkonzentration von 0,1 % bildet sich ein Plateau unterhalb von 1 Hz aus und ein weiteres Plateau zwischen 100 Hz und 10 kHz. Mit zunehmender p-Dotierung nimmt die Amplitude des Plateaus bei mittleren Frequenzen ab und verschiebt sich zu höheren Frequenzen. Ab einer Dotierung von 1 % bildet sich bei 100 Hz ein weiteres Plateau aus. Ab einer Dotierkonzentration von 2 % sind die einzelnen Plateaus zunehmend verschmiert, außerdem nimmt der Wert des Plateau bei niedrigen Frequenzen und beträgt ca. 1 M Ω . Für 1 MHz nähern sich alle Realteile dem Wert von 80 Ω an. In dem RC-Glied aus Ab-

bildung 21 treten beispielsweise zwei Plateaus auf: Ein Plateau bei niedrigen Frequenzen mit dem Wert $(R_s + R_p)$ und ein Plateau, welches den Wert des Serienwiderstandes R_s annimmt. Da die gemessenen Realteile der Bauteile mit α -NPD deutliche von diesem Verhalten abweichen, kann darauf zurück geschlossen werden, dass in dem Bauteil Regionen mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten gebildet werden. Im dazugehörigen Imaginärteil der Bauteile mit α -NPD sind ähnliche Trends wie für HTM-B zu erkennen. Der Imaginärteil des undotierten α -NPD nimmt mit ω^{-1} ab. Sobald das Lochtransportmaterial p-dotiert wird, verändert sich die Frequenzabhängigkeit und der Wert des Imaginärteils sinkt über den gesamten Frequenzbereich ab. Für hohe Frequenzen nähern sich die Kennlinien bis zu einer Dotierung von 0,6 % dem Verhalten des undotierten α -NPDs an. Der Punkt des Zusammenlaufens der Kennlinie des undotierten α -NPD verschiebt sich bis zu einer Dotierkonzentration von 0,6 % zu höheren Frequenzen hin. Dies korreliert mit dem Abfall der Plateaus bei mittleren Frequenzen im Realteil, welcher sich auch mit zunehmender Dotierkonzentration zu höheren Frequenzen verschiebt. Ab einer Dotierkonzentration von 1 % ist ein deutliches Maximum bei etwa 20 Hz zu erkennen. Außerdem verändert sich ab etwa 1 kHz die Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils leicht. Bei derselben Frequenz ist im Realteil der Abfall eines Plateaus zu erkennen (gelbe Linie). Für eine Dotierung von 2 % ist das markante Maximum zu höheren Frequenzen gewandert und liegt bei 100 Hz. Bei etwa 20 kHz ist ebenfalls eine Veränderung der Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils zu erkennen. Die Verschiebung des Maximums in dem Imaginärteil zu höheren Frequenzen deutet daraufhin, dass sich die Ladungsträgerdynamik und somit auch die Aufladezeit des Kondensators mit zunehmender Dotierung verändert. In der Diskussion der Ladungsträgerbeweglichkeit in Abschnitt 7.2.4 kann gezeigt werden, dass die Beweglichkeit mit zunehmender

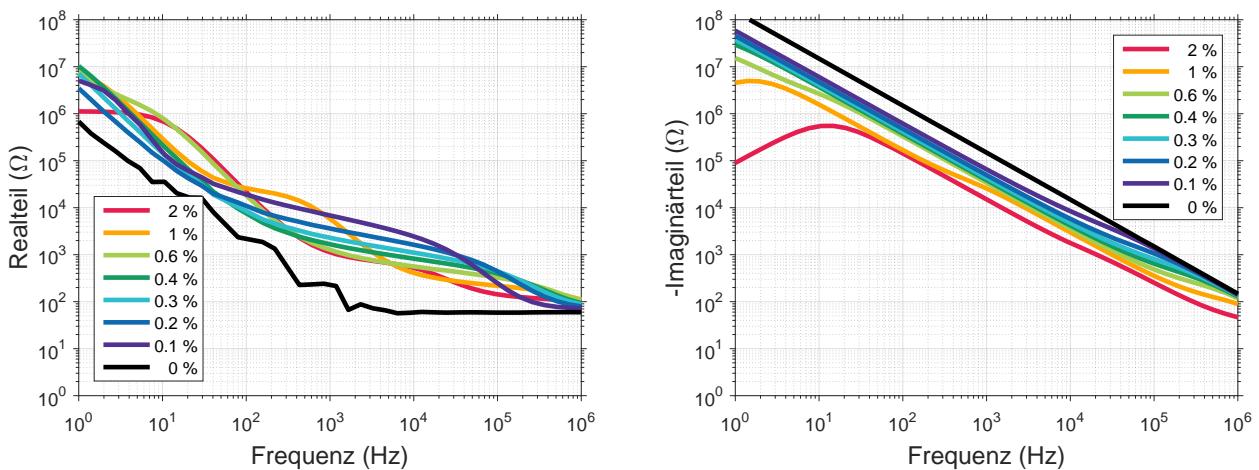


Abbildung 46: Links: Realteil der Bauteile aus Abbildung 39 für eine Spannung von null Volt und einer Frequenz von 1 Hz bis 1 MHz. Dargestellt sind die Dotierkonzentrationen von 0 % bis 2 %. Mit zunehmender Dotierkonzentration sind zusätzliche Plateaus zu erkennen, welche sich mit zunehmender Dotierung zu höheren Frequenzen hin verschieben und in ihrer Anzahl variieren. Alle Kennlinien laufen für hohe Frequenzen gegen den Wert von 80 Ω. Rechts: Dazugehöriger Imaginärteil. Das undotierte Bauteil (schwarze Linie) verhält sich wie ein Plattenkondensator und fällt mit ω^{-1} ab. Mit zunehmender Dotierung weicht der Imaginärteil von dem Verhalten des idealen Plattenkondensators ab. Ab einer Dotierung von 1 % ist ein deutliches Maximum zu erkennen, welches sich mit zunehmender Dotierung zu höheren Frequenzen verschiebt.

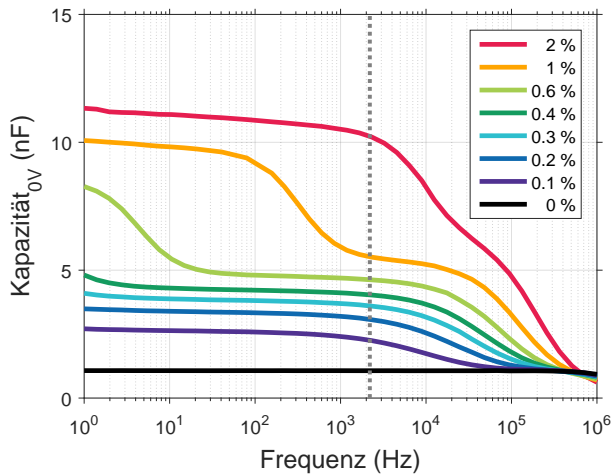


Abbildung 47: Kapazität der Bauteile mit α -NPD aus Abbildung 39 bei null Volt für eine Frequenz von 1 Hz bis 1 MHz. Das undotierte α -NPD ist über den gesamten Frequenzbereich konstant und verhält sich wie ein Plattenkondensator. Mit zunehmender p-Dotierung bilden sich deutliche Plateaus, welche mit zunehmender Dotierkonzentration in Anzahl und Amplitude zunehmen. Die graue vertikale Linie zeigt die Frequenz von 2,2 kHz, welche im Rahmen der Abbildungen 44 und 45 diskutiert wurde.

Dotierung um mehrere Größenordnung ansteigt.

Die Kapazität für Dotierkonzentrationen bis 2 % ist in Abbildung 47 gezeigt. Die graue vertikale gestrichelte Linie markiert die Frequenz von 2,2 kHz, welche im Rahmen der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien diskutiert wurde. Der Verlauf des undotierten α -NPD ist über den gesamten Frequenzbereich konstant und fällt erst bei 1 MHz leicht ab. Mit zunehmender Dotierung bildet sich innerhalb der Kapazität ein zusätzliches Plateau aus. Ab einer Dotierkonzentration von 0,6 % bildet sich ein zusätzliches Plateau bei niedrigen Frequenzen aus, welches sich mit zunehmender p-Dotierung verbreitert und für eine Dotierung von 1 % bei etwa 100 Hz abfällt. Für eine Dotierung von 2 % sind die zwei Plateaus fast vollständig verschmiert. Die Real- und Imaginärteile für die höheren Dotierkonzentrationen bis 20 % sind in Abbil-

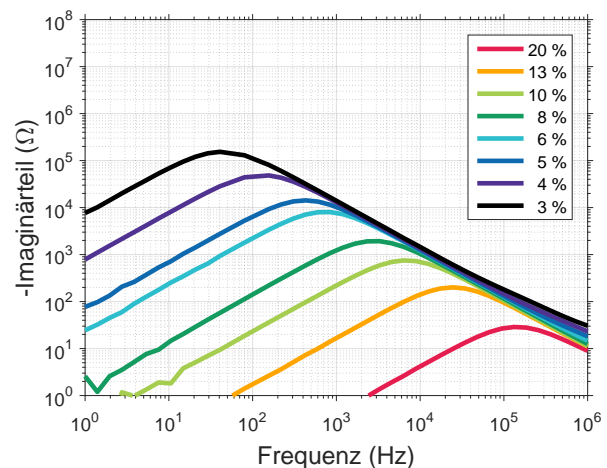
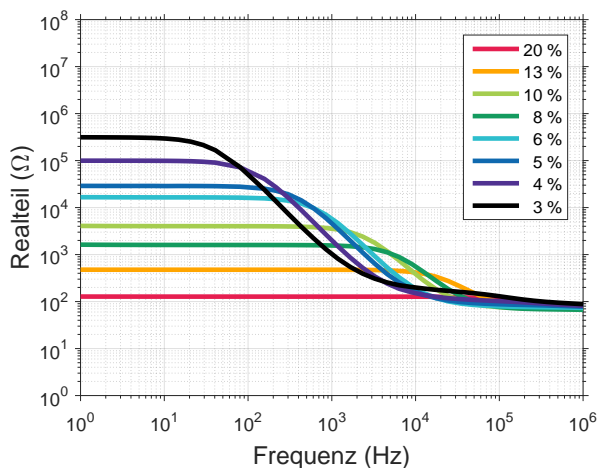


Abbildung 48: Links: Realteil der Bauteile aus Abbildung 39 für eine Spannung von null Volt für einen AC-Frequenzbereich von 1 Hz bis 1 MHz. Dargestellt sind die Dotierkonzentrationen von 3 % bis 20 %. Für die dargestellten Dotierungen sind nur noch ein nieder- und hoch-frequentes Plateau zu erkennen. Mit zunehmender Dotierkonzentration sinkt der Betrag des Plateaus bei niedrigen Frequenzen kontinuierlich. Rechts: Dazugehöriger Imaginärteil. Das Hauptmaximum verschiebt sich mit zunehmender Dotierkonzentration zu höheren Frequenzen und nimmt vom Betrag her ab. Bei niedrigen Frequenzen tritt ab einer Dotierung von 4 % vermehrt Rauschen auf.

dung 48 gezeigt. Im Gegensatz zum Realteil der Bauteile mit geringeren Dotierkonzentrationen, weist der Realteil der Bauteile mit höheren Dotierkonzentrationen nur noch zwei klar unterscheidbare Plateaus auf: Ein Plateau bei niedrigen Frequenzen und ein Plateau bei hohen Frequenzen. Dieses Verhalten wurde auch für die hochdotierten Bauteile mit HTM-B beobachtet. Mit zunehmender Dotierung verbreitert sich das niedrigfrequente Plateau und seine Höhe nimmt gleichzeitig ab. Für eine Dotierung von 20 % verläuft der Realteil annähernd konstant über den gesamten Frequenzbereich und es können keine unterschiedlichen Plateaus mehr differenziert werden. Bei einer Frequenz von 1 MHz nähern sich alle gemessenen Realteile dem Wert von $80\ \Omega$ an.

Der dazugehörige Imaginärteil zeigt für jede Dotierung ein klares Maximum, welches mit zunehmender p-Dotierung zu höheren Frequenzen wandert, zeitgleich nimmt dessen Amplitude ab. Für niedrige Frequenzen steigen die Imaginärteile bis zum Maximum mit ω^1 an, danach fallen sie mit ω^{-1} ab. Ab einer Frequenz von 100 kHz ändert sich die Frequenzabhängigkeit bis zu einer Dotierkonzentration von 10 % und die Kurven fächern für hohe Frequenzen leicht gegeneinander auf. Aus dem Vergleich des Real- mit dem Imaginärteils wird deutlich, dass die Position des Maximums im Imaginärteil mit dem Abfallen des Plateaus bei niedrigen Frequenzen im Realteil korreliert. Auch bei den Bauteilen mit HTM-B hat sich das Maximum im Imaginärteil mit zunehmender Dotierung zu höheren Frequenzen verschoben. Bei HTM-B lag das Maximum des Bauteils mit einer Dotierkonzentration von 20 % jedoch bei ca. 1 MHz, wohingegen es für α -NPD bei ca. 100 kHz liegt. Die unterschiedliche Position lässt darauf zurückschließen, dass sich die Ladungsträgerbeweglichkeit von HTM-B und α -NPD unterscheidet.

Die aus dem Real- und Imaginärteil aus Abbildung 48 berechnete Kapazität bei null Volt ist in Abbildung 49 gezeigt. Hier ist für alle Dotierungen nur noch ein Plateau zu erkennen. Ab einer Dotierkonzentration von 8 % tritt ein sehr starkes Rauschen auf. Auch hier resultiert das Rauschen wie bereits bei den Bauteilen mit HTM-B aus der limitierten Auflösung der Messapparatur. Die graue vertikale gestrichelte Linie markiert die Frequenz von 2,2 kHz, welche zuvor im Rahmen der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien betrachtet wurde. Folgt man dieser Linie, erkennt man, dass die Kapazität zunächst mit zunehmender p-Dotierung zunimmt, bei 8 % ihr Maximum hat und darauf wieder abfällt. Die Dotierkonzentrations-Abhängigkeit der Kapazität bei 2,2 kHz ist nochmals in Abbildung 50 für eine feste AC-Frequenz von 2,2 kHz aufgetragen.

In Abbildung 50 markiert die schwarze horizontale gestrichelte Linie die Kapazität des Bauteils mit dem

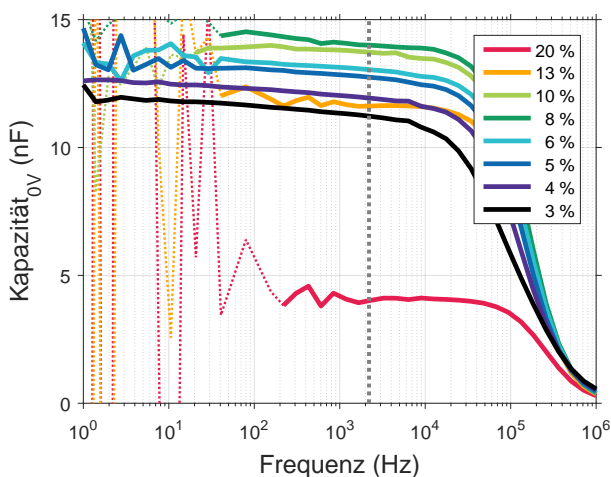


Abbildung 49: Kapazität der Bauteile für α -NPD bei null Volt für Dotierkonzentrationen zwischen 3 % und 20 %. Die vertikale grau gestrichelte Linie markiert die Frequenz von 2,2 kHz. Für hohe Dotierungen und niedrige Frequenzen weisen die Kapazitäten ab einer Dotierkonzentration von 8 % ein sehr starkes Rauschen auf, welches aus dem Rauschen innerhalb des Imaginärteiles für kleine Frequenzen resultiert. Um die Lesbarkeit zu verbessern sind diese Messpunkte gestrichelt dargestellt.

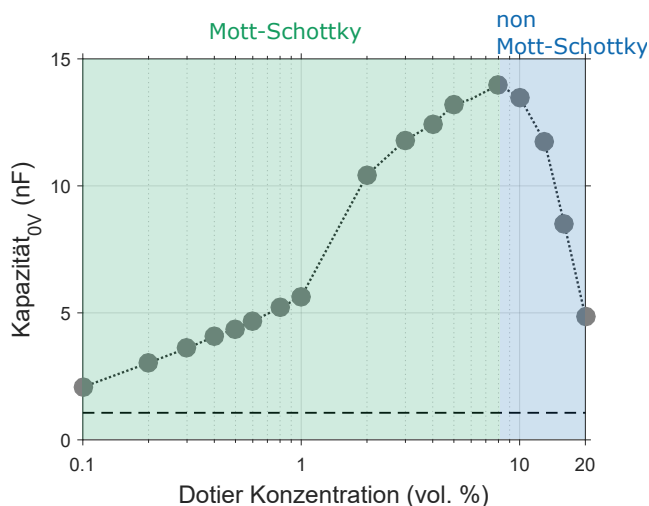


Abbildung 50: Dotierkonzentrations-Abhängigkeit der Kapazität bei null Volt für die Bauteile mit α -NPD bei 2,2 kHz. Es ist ein klares Maximum bei 8 % zu erkennen. Die Frequenz von 2,2 kHz wurde gewählt, da für niedrigere Frequenzen ein starkes Rauschen bei hohen Dotierungen auftritt (siehe Abbildung 49). Die horizontale schwarze gestrichelte Linie markiert die Kapazität des undotierten α -NPD.

undotierten α -NPD. Sobald eine geringe Dotierkonzentration eingebracht wird, steigt die Kapazität an. Im direkten Vergleich zu Abbildung 38 wird deutlich, dass bei HTM-B bis zu einer Dotierkonzentration von 0,4 % keine Änderung gegenüber dem undotierten Material zu beobachten. HTM-B verhält sich demnach bis zu einer Dotierkonzentration von 0,4 % annähernd wie ein Plattenkondensator. Bei α -NPD hingegen hat sich die Kapazität bei einer Dotierkonzentration von 0,5 % bereits gegenüber dem undotierten Material verdreifacht. Zudem verhält sich α -NPD auch für geringe Dotierkonzentrationen nicht wie ein Plattenkondensator. Das Maximum der Kapazität bei null Volt liegt bei 8 %, bei HTM-B lag es bei 5 %. Dieses Verhalten zeigt deutlich, dass beide Lochtransportmaterialien in anderem Maße auf das Einbringen des p-Dotanden reagieren. Für hohe Dotierkonzentrationen fällt die Kapazität von α -NPD schließlich auch ab. Im Gegensatz zu HTM-B erreicht α -NPD innerhalb des betrachteten Dotierkonzentrationsbereiches jedoch nicht den Wert der Kapazität des undotierten Materials. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass für α -NPD eine höhere Dotierkonzentration benötigt wird um qualitativ dieselben Effekte wie bei den Bauteilen mit HTM-B zu beobachten.

6.4 Unterstützende Materialuntersuchungen

Um für die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Ergebnisse eine breitere Diskussionsgrundlage zu schaffen, wurden weiterführende Material- und Bauteiluntersuchungen durchgeführt. Diese werden in den folgenden Abschnitten diskutiert und mit den bisherigen Ergebnissen verglichen.

6.4.1 P-Dotierte Filme ohne Kathode

Da in den Strom-Spannungs-Kennlinien beider Materialien ein Anstieg des ohmschen Bereiches über mehrere Größenordnung mit zunehmender Dotierkonzentration zu erkennen war, stellt sich die Frage ob dieser Stromfluss nur durch die veränderten Materialeigenschaften aufgrund der p-Dotierung verursacht wird. Zusätzlich zu den Parametern wie beispielsweise der freien Lochdichte, der Beweglichkeit oder der Injektionsbarrieren zu den Elektroden kann sich nämlich auch die Querleitfähigkeit des Materials ändern. Um dies zu verdeutlichen ist in der linken Seite von Abbildung 51 der vergrößerter Ausschnitt eines Pixels gezeigt, auf welches keine Aluminium Kathode aufgedampft wurde. In dieser Konfiguration fließt nur ein Strom zwischen den vorstrukturierten ITO Elektroden, was durch die roten Pfeile angedeutet ist. Der Abstand zwischen den vorstrukturierten ITO-Elektroden beträgt ca. 1 mm. Zum Vergleich

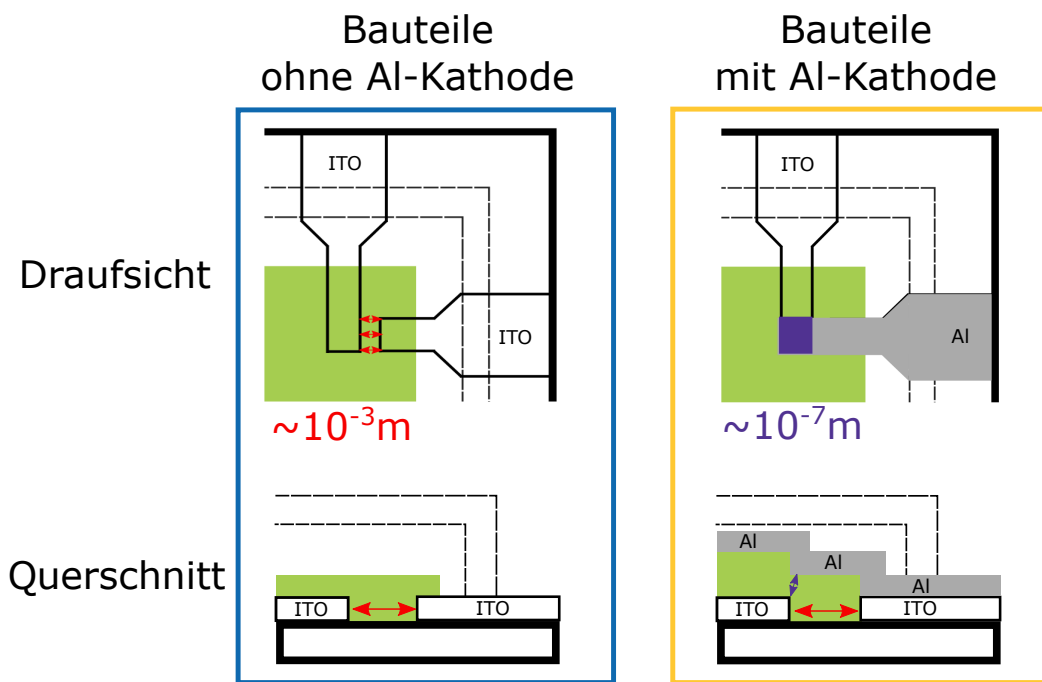


Abbildung 51: Links: Exemplarischer Ausschnitt eines Pixels der OLED-Bauteile ohne Aluminium-Kathode. In dieser Anordnung fließt der Strom primär zwischen den vorstrukturierten ITO-Elektroden und ist durch die roten Pfeile angedeutet. Eine Veränderung der Querleitfähigkeit sollte in diesem Bauteil zu einer Erhöhung des Stromflusses führen. Rechts: Exemplarischer Ausschnitt eines Pixels der OLED-Bauteile mit Aluminium-Kathode. In dieser Anordnung kann der Strom sowohl zwischen den vorstrukturierten ITO-Elektroden (rote Pfeile) als auch zwischen ITO und Aluminium fließen (lila Pfeil). Die Abstände zwischen den ITO-Elektroden und zwischen ITO-Elektrode und Aluminium unterscheiden sich um vier Größenordnung. Da beide Anteile (rote und lila Pfeile) zu dem parasitären Parallelwiderstand R_p beitragen, werden sich die Parallelwiderstände der unterschiedlichen Bauteiltypen quantitativ unterscheiden.

ist in der rechten Seite von Abbildung 51 ein Bauteil mit Aluminium-Kathode gezeigt. Da Aluminium einen sehr viel kleineren ohmschen Widerstand als ITO hat, können bei diesen Bauteilen zusätzlich Querströme durch das organische Material zum parasitären Parallelwiderstand beitragen (lila Pfeile). Da die Schichtdicke des organischen Materials 100 nm beträgt, unterscheiden sich die unterschiedlichen Abstände um vier Größenordnungen. Daher ist ein quantitativer Unterschied in den Parallelwiderstand aus beiden Bauteilkonfigurationen zu erwarten. Die Analyse der Bauteile ohne Aluminium-Kathode ist trotzdem ein wichtiges Vergleichsexperiment. Der Strom zwischen den ITO-Elektroden hängt maßgeblich von der Querleitfähigkeit ab. Wenn sich diese Querleitfähigkeit rein ohmsch verhält, dann sollte ein linearer Zusammenhang zwischen Stromdichte und Spannung resultieren.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauteile ohne Aluminium-Kathode für HTM-B mit einer Schichtdicke von 100 nm sind in Abbildung 52 für einen Spannungsbereich von -5 V bis +5 V gezeigt. Für kleine Dotierungen bis 2 % weisen die Kennlinien ein verstärktes Rauschen auf. Alle Kennlinien, auch die für höhere Dotierungen, verlaufen durch den Ursprung und weisen eine lineare Abhängigkeit zwischen Spannung und Stromdichte auf. Innerhalb des gezeigten Spannungsbereiches verhalten sich die Kennlinien daher ohmsch. Die entsprechenden Bauteile für α -NPD sind in Abbildung 53 gezeigt. Auch für

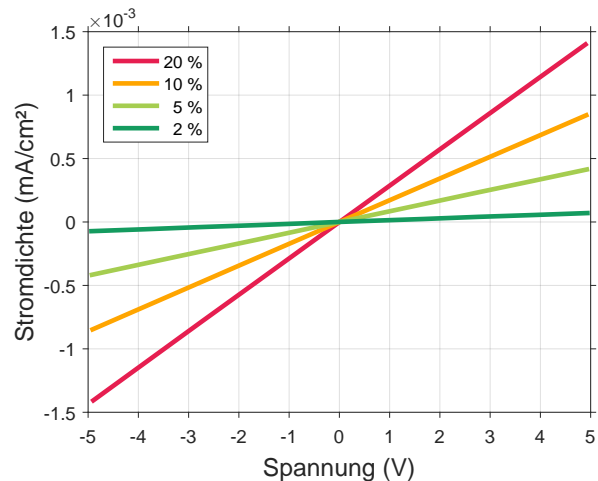
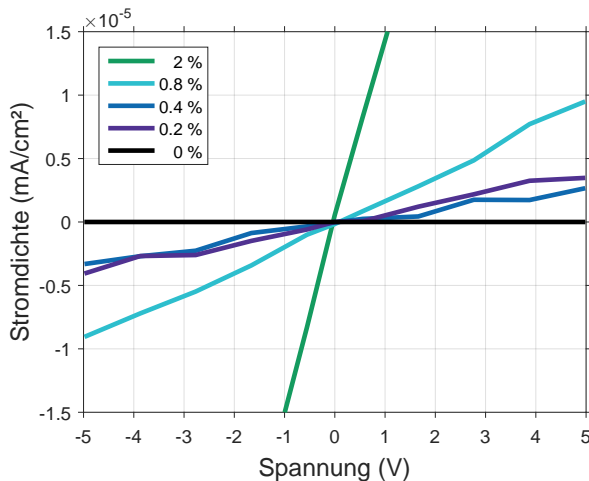


Abbildung 52: Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauteile mit HTM-B ohne Aluminium-Kathode. Die Schichtdicke beträgt 100 nm. Der gemessene Strom fließt aufgrund der Querleitfähigkeit der organischen Schicht. Aus der Steigung der Strom-Spannungs-Kennlinien ergibt sich nach dem Ohmschen Gesetz der Wert des parasitären Parallel-Widerstandes R_p . Für jede der betrachteten Dotierkonzentration ist ein ohmsches Verhalten zu erkennen. Die resultierenden Parallelwiderstände sind in Abbildung 54 graphisch dargestellt. **Links:** P-Dotierungen bis 2 vol.%. **Rechts:** P-Dotierungen bis 20 %. Um die Darstellung zu verbessern wurde die Skala des Stromdichtenbereiches angepasst.

α -NPD verlaufen die Strom-Spannungs-Kennlinien durch den Ursprung und es ist ein ohmsches Verhalten für alle betrachteten Dotierkonzentrationen zu erkennen. Um den aus den Strom-Spannungs-Kennlinien resultierenden Parallelwiderstand quantitativ miteinander vergleichen zu können, wurden die aus dem

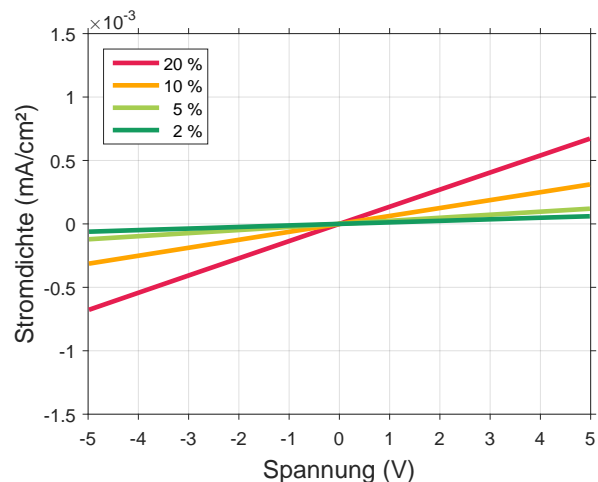
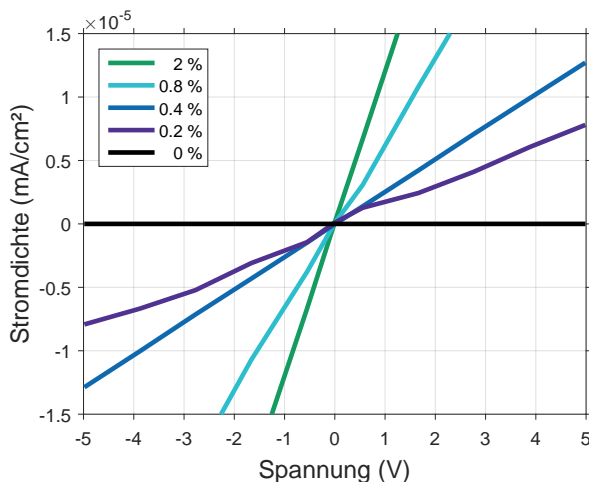


Abbildung 53: Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauteile mit α -NPD ohne Aluminium-Kathode. Die Schichtdicke beträgt ebenfalls 100 nm. Der gemessene Strom fließt aufgrund der Querleitfähigkeit der organischen Schicht. Aus der Steigung der Strom-Spannungs-Kennlinien ergibt sich nach dem Ohmschen Gesetz der Wert des parasitären Parallel-Widerstandes R_p . Für jede der betrachteten Dotierkonzentration ist ein ohmsches Verhalten zu erkennen. Die resultierenden Parallelwiderstände sind in Tabelle 1 aufgelistet. **Links:** P-Dotierungen bis 2 vol.%. **Rechts:** P-Dotierungen bis 20 %. Um die Darstellung zu verbessern wurde die Skala des Stromdichtenbereiches angepasst.

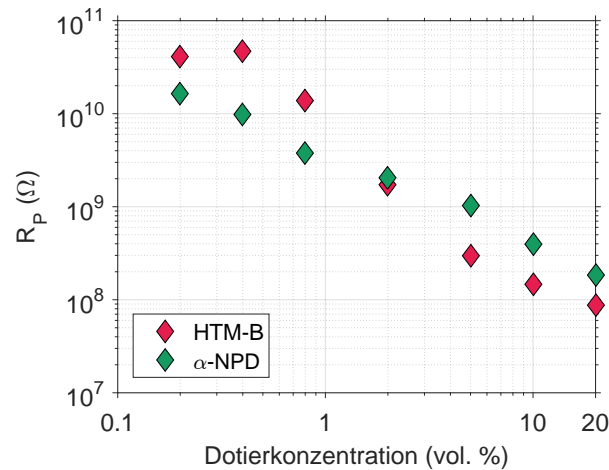


Abbildung 54: Berechneter Parallelwiderstand R_p aus den Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauteile ohne Aluminium-Kathode. Für beide Materialien steigt die Querleitfähigkeit über mehrere Größenordnungen mit Erhöhung der p-Dotierung innerhalb der Schichten.

ohmschen Gesetz resultierenden Werte in Abbildung 54 in Abhängigkeit der p-Dotierung vergleichend gegenübergestellt.

Für beide Materialien verringert sich der Parallelwiderstand mit zunehmender p-Dotierung um mehrere Größenordnungen. Die Erhöhung des ohmschen Bereiches in den Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauteile mit Aluminium-Kathode wird demnach von der erhöhten Querleitfähigkeit überlagert. Was aus Abbildung 54 deutlich hervorkommt, ist dass sich der Parallelwiderstand R_p von α -NPD von 2 vol.% zu 20 vol.% um etwa zwei Größenordnungen verringert. Der Stromfluss der Bauteile mit Aluminium-Kathode erhöht sich jedoch um etwa vier Größenordnungen. Auch für HTM-B lässt sich der Anstieg im Stromfluss nicht quantitativ durch die Verringerung des Parallelwiderstandes bzw. durch die Erhöhung der Querleitfähigkeit erklären. Der quantitative Unterschied kann zum einen aus den unterschiedlichen Beiträge zum Parallelwiderstand der Bauteile mit und ohne Aluminium-Kathode resultieren. Darüber hinaus können sich mit zunehmender Dotierung auch andere Bauteil- oder Materialparameter verändern.

An dieser Stelle soll nochmal daraufhin gewiesen werden, dass der Stromfluss aufgrund des parasitären Parallelwiderstandes in dem Spannungsbereich von -5 V bis +5 V um mehrere Größenordnungen kleiner ist, als der Stromfluss der hochdotierten Bauteile von HTM-B und α -NPD. Da sich die in Kapitel 7 folgende Analyse jedoch auf die Impedanzspektren bei null Volt bezieht, ist dieser Beitrag durchaus relevant und nicht zu vernachlässigen.

6.4.2 Photoelektronenspektroskopie-Messungen p-dotierter Schichten

Um den Einfluss der p-Dotierung auf die Energieniveaus beider Lochtransportmaterialien HTM-B und α -NPD zu untersuchen wurden XPS- und UPS-Messungen für Filme mit unterschiedlichen Dotierkonzentrationen durchgeführt und ausgewertet.

HTM-B

Die Messergebnisse für HTM-B sind in Abbildung 55 dargestellt. Mit zunehmender Dotierung ist eine Verschiebung der Stickstoff (N1s) und Kohlenstoff (C1s) Rumpfniveau zu niedrigeren Bindungsenergien zu erkennen. Zeitgleich steigt die Intensität des Fluor (F1s) Peaks bei 688 eV an. Da der p-Dotand im Gegensatz zu HTM-B Fluor besitzt (siehe Abbildung 25) kann das Anwachsen des F1s-Peaks auf die Einlagerung des p-Dotanden zurückgeführt werden.

Auch im Valenzbandspektrum ist der Einfluss des p-Dotanden zu erkennen. Die Sekundärelektronenkannte sowie die HOMO-Einsatzkante verschieben sich beide mit zunehmender p-Dotierung zu niedrigeren Bindungsenergien. Hier wird ebenso wie für die Rumpfniveaus deutlich, dass der größte Unterschied zwischen dem undotierten HTM-B und dem HTM-B mit einer Dotierkonzentration $< 0.8\%$ zu erkennen ist: Zwischen diesen beiden Messungen ist ein deutlicher Sprung zu erkennen, während sich die Kurven danach nicht mehr stark ändern. Diese energetische Verschiebung ist nochmal in Abbildung 56 als Funktion der Dotierkonzentration aufgetragen. Hier wird der eben beschriebene Trend nochmals deutlicher: Unterhalb von 1% ist die relative energetische Verschiebung für die Rumpfniveaus als auch für das Valenzbandspektrum am größten und sättigt ab einer Dotierkonzentration von etwa 2%. Sogar für die größte gemessene Dotierkonzentration von 35% verschieben sich die Zustände im Valenzbandspektrum nicht mehr signifikant gegenüber den Valenzbandspektrum der Dotierung von 8,4%. Was jedoch in dem C1s-Peak der Dotierkonzentration von 25% für HTM-B deutlich wird, ist dass sich zusätzliche Zustände bei einer Bindungsenergie von ca. 287 eV bilden. Dieser könnte beispielsweise durch eine chemische Reaktion von HTM-B mit dem p-Dotanden oder einen Ladungsübertrag verursacht werden. Im Rahmen der Impedanzspektroskopie-Messungen wurden Konzentrationen bis 20% verwendet. Insbesondere bei den höchsten Dotierkonzentrationen können zusätzliche Zustände in den Rumpfniveaus von HTM-B die Grenzflächenanpassung beeinflussen. Da im Rahmen des Drift-Diffusions-Modells ideale Grenzflächen angenommen werden, wird dieser Einfluss jedoch vernachlässigt.

An dieser Stelle soll ein Kommentar zu der Bestimmung der p-Dotanden Konzentration gegeben werden: Diese wird aus dem Integral des F1s-Peaks bestimmt. Da der Peak für die kleinste betrachtete Dotierung

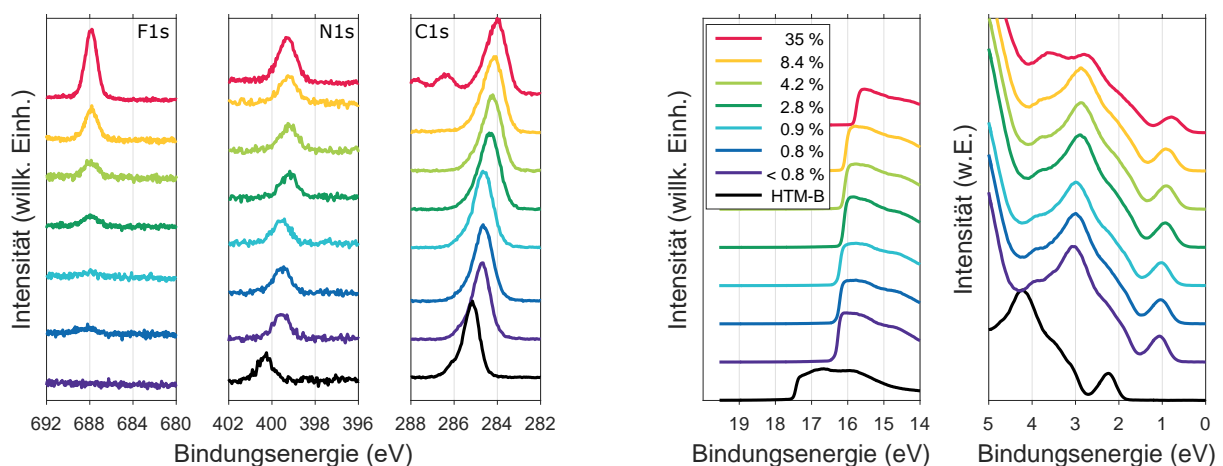


Abbildung 55: Links: Rumpfniveaus von HTM-B für verschiedene Dotierkonzentrationen. Rechts: Valenzbandspektrum und Sekundärelektronenkannte von HTM-B für verschiedene Dotierkonzentrationen.

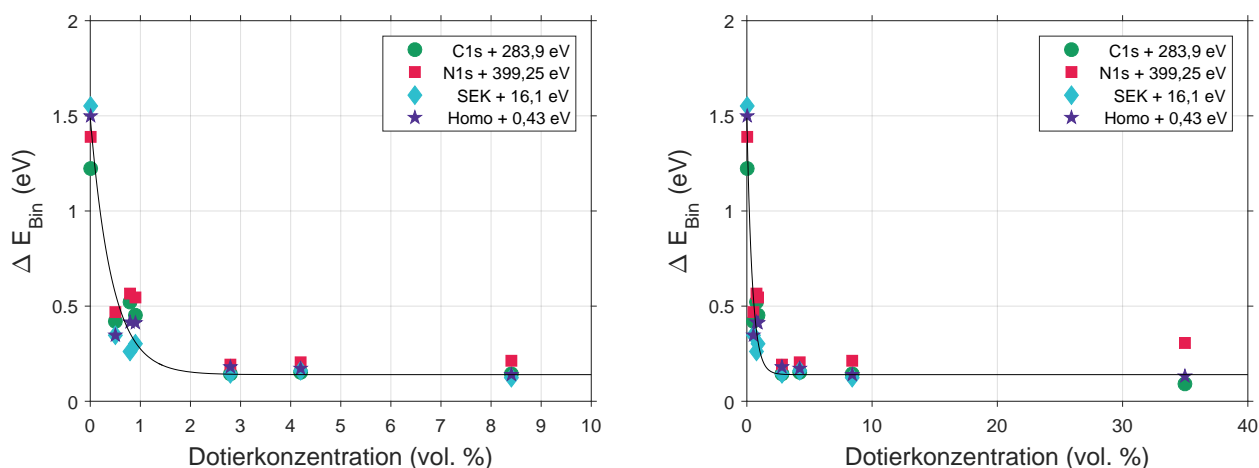


Abbildung 56: Links: Relative energetische Verschiebung der C1s- und N1s-Linie, sowie der Homo-Einsatzkante und Sekundärelektronenkante für verschiedene Dotierungen von HTM-B. Rechts: Identische Darstellung für einen größeren Dotierbereich. Die durchgezogene Linie dient als Leitlinie für das Auge.

(dunkel blaue Linie in Abbildung 55) nicht sichtbar ist, kann die Konzentration nicht genauer quantifiziert werden. Daher wurde hier die p-Dotanden-Konzentration über den Strom der p-Dotanden-Quelle innerhalb der Bedampfungskammer abgeschätzt. Dieser war mit 0,41 A kleiner als der Strom von 0,42 A der einer p-Dotanden-Konzentration von 0,8 % entspricht.

α -NPD

Die Ergebnisse der XPS- und UPS-Messungen mit variierender Dotierkonzentration für das Lochtransportmaterial α -NPD sind in Abbildung 57 dargestellt. Die Trends, die mit steigender Konzentration des p-Dotanden in den Spektren der Rumpfniveaus und des Valenzbandspektrums zu sehen sind, sind ähnlich wie die für HTM-B. Der F1s-Peak steigt mit zunehmender p-Dotierung an, da Fluor nur im p-Dotanden

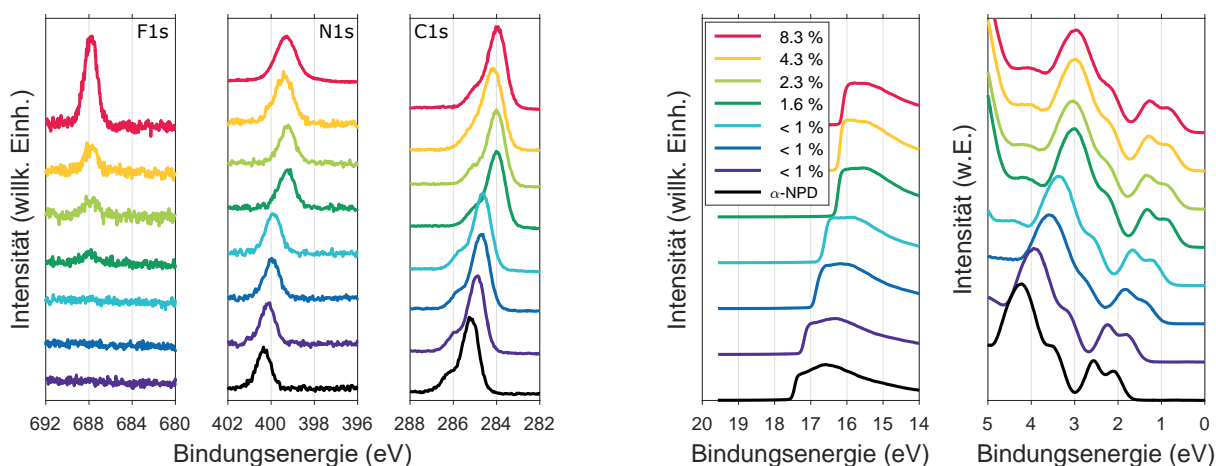
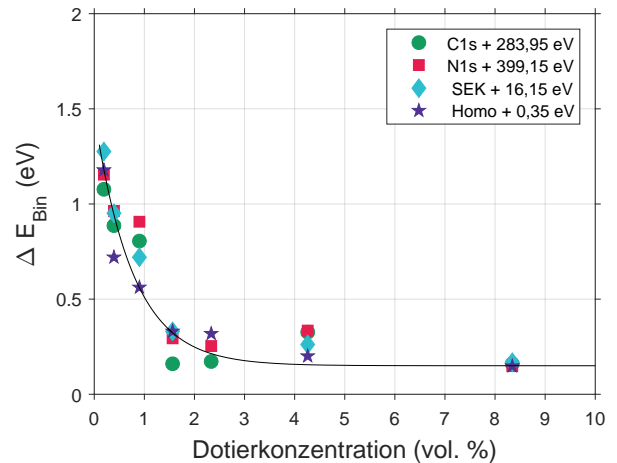


Abbildung 57: Links: Rumpfniveaus von α -NPD für verschiedene Dotierkonzentrationen. Rechts: Valenzbandspektrum und Sekundärelektronenkante von α -NPD für verschiedene Dotierkonzentrationen.

Abbildung 58: Relative energetische Verschiebung der C1s- und N1s-Linie, sowie der Homo-Einsatzkante und Sekundärelektronenkante für verschiedene Dotierungen von α -NPD.



enthalten ist und nicht in α -NPD. Die N1s- und C1s-Peaks zeigen eine Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien mit zunehmender p-Dotierung. Im Vergleich zu HTM-B ist die Verschiebung bei α -NPD kontinuierlicher, was unter anderem daran liegen kann, dass mehr Dotierungen unterhalb von 1% charakterisiert wurden. Die relative energetische Verschiebung, welche in Abbildung 58 aufgetragen ist, zeigt jedoch auch, dass die p-Dotierung bereits bei 3% gesättigt ist. Bei HTM-B ist die p-Dotierung bei etwa 2% gesättigt. Im Gegensatz zu HTM-B bildet sich bei α -NPD jedoch kein neuer Zustand bei einer Bindungsenergie von ca. 287 eV. HTM-B und α -NPD reagieren daher anders auf die Einlagerung des p-Dotanden bei hohen Konzentrationen.

Auch das Valenzbandspektrum zeigt eine monotone Veränderung mit zunehmender p-Dotierung. Die Sekundärelektronenkante sowie die HOMO-Einsatzkante verschieben sich beide mit zunehmender p-Dotierung zu niedrigeren Bindungsenergien.

Die Veränderung der Energieniveaus durch die p-Dotierung ist in Abbildung 59 in einem Andersondiagramm für beide Materialien im undotierten und p-dotierten Zustand gezeigt. Es wird deutlich, dass sich das Ionisationspotential beider Materialien mit p-Dotierung nicht verändert. Die Austrittsarbeit bzw. das

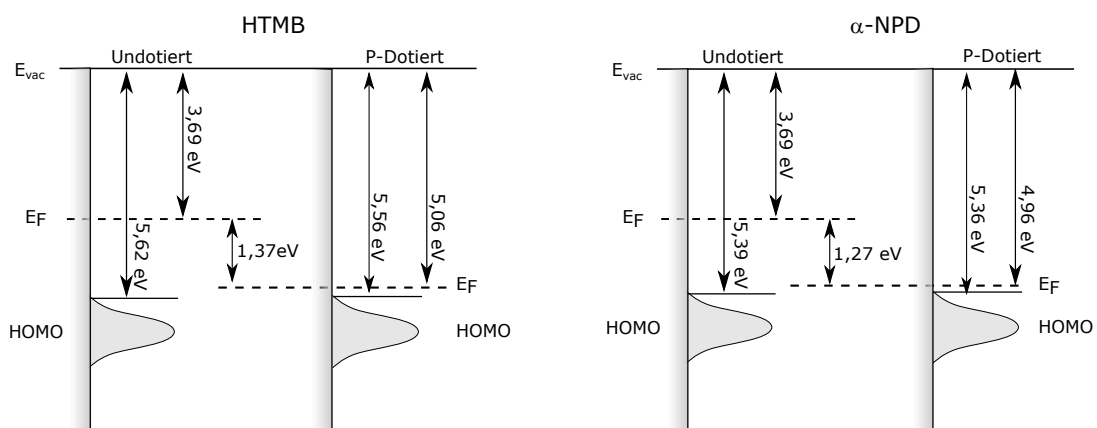


Abbildung 59: Links: Vergleich der Energieniveau für das undotierte HTM-B und das p-dotierte HTM-B mit einer p-Dotanden Konzentration von 35% aus Abbildung 55 in dem dazugehörigen Andersondiagramm. Rechts: Vergleich der Energieniveaus für das undotierte α -NPD und das p-dotierte α -NPD aus Abbildung 57 mit einer p-Dotanden Konzentration von 8,3% im Andersondiagramm.

Ladungsneutralitätsniveau beider Materialien ändern sich jedoch drastisch. Die Austrittsarbeit vergrößert sich für HTM-B um 1,37 eV und für α -NPD um 1,27 eV. Dadurch beträgt das Fermi-niveau für Löcher für das p-dotierte HTM-B 0,5 eV und für das p-dotierte α -NPD etwa 0,4 eV. Diese Verschiebung verdeutlicht, dass durch die p-Dotierung die Anzahl an Ladungsträgern innerhalb der Lochtransportmaterialien angestiegen ist. Das verringerte Fermi-niveau indiziert außerdem, dass sich durch die p-Dotierung der Materialien die Injektionsbarriere deutlich verringern wird.

6.4.3 IR-Ellipsometrie-Messungen

In den elektrischen Bauteilkennlinien wurde sowohl für die Bauteile mit HTM-B als auch mit α -NPD eine Kapazität bei null Volt beobachtet, welche mit zunehmender Dotierung zunächst zu- und dann wieder abnimmt. Um die Einflussfaktoren für die Dotierabhängigkeit der Kapazität bei null Volt genauer zu untersuchen, wurden IR-Ellipsometrie-Messungen zur Bestimmung der Permittivität der dotierten und undotierten Lochtransportmaterialien durchgeführt. Da die Kapazität des Plattenkondensators direkt proportional zur Permittivität des Dielektrikums ist, soll so überprüft werden, ob sich die Permittivität der Lochtransportmaterialien mit zunehmender Dotierung verändert und so die Dotierabhängigkeit der Kapazität bei null Volt erklären kann.

Die Dotierkonzentration der p-dotierten Schichten betrug dabei 10 %. Die aufgenommenen Spektren wurden anschließend ausgewertet, um die dielektrische Funktion zu bestimmen. Aus dem Wert der dielektrischen Funktion bei kleinen Wellenzahlen kann der Wert für die Permittivität der Materialien bestimmt werden. Die in diesem Abschnitt diskutierten Messergebnisse sind bereits im Rahmen von [Wiß+19] veröffentlicht und diskutiert worden. Die Messungen und die Auswertung wurden von Michael Tzschoppe und Dr. Sebastian Beck am Kirchhoff-Institut für Physik an der Ruprecht-Karls-Universität in Heidelberg durchgeführt. Die Messergebnisse von Ψ und Δ , die unter den Winkeln 60° , 65° und 70° aufgenommen wurden, sind im Anhang in Abschnitt A gezeigt.

HTM-B

Die dielektrische Funktion für das undotierte HTM-B ist auf der linken Seite von Abbildung 60 in einer Übersicht und in einer Detailansicht gezeigt. Die Schichtdicke beträgt 102 nm. Bei einer Wellenzahl von 700 cm^{-1} ist eine starke Anregung im Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion zu erkennen. Bei 1200 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} sind nochmals kleine Anregungen zu erkennen. Durch eine Extrapolation des Realteils zu kleinen Wellenzahlen kann ein Wert für die dielektrische Konstante ϵ_0 gewonnen werden. Für das undotierte HTM-B ergibt sich ein Wert von 2,85.

Die dielektrische Funktion für das p-dotierte HTM-B sind in der rechten Seite von Abbildung 60 gezeigt. Hier beträgt die Schichtdicke 136 nm. Auch hier ist eine starke Anregung bei 700 cm^{-1} zu erkennen. Die Amplituden der Anregungen bei 1200 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} sind im Vergleich zu dem undotierten HTM-B deutlich größer. Zusätzlich hat sich durch die p-Dotierung eine weitere Anregung bei 1000 cm^{-1} gebildet, die in der dielektrischen Funktion für das undotierte HTM-B nicht vorhanden ist. Diese Resonanz könnte durch zusätzliche Schwingungsmoden des p-Dotanden erklärt werden, welche sich mit dem Spektrum von HTM-B überlagern. Da durch die p-Dotierung geladene Moleküle entstehen, werden diese einen weiteren Beitrag zu dem IR-Spektrum liefern [Bec14]. Um diese zwei Ursachen genauer zu überprüfen, könnten IR-Ellipsometrie Messungen mit reinen Filmen des p-Dotanden durchgeführt wer-

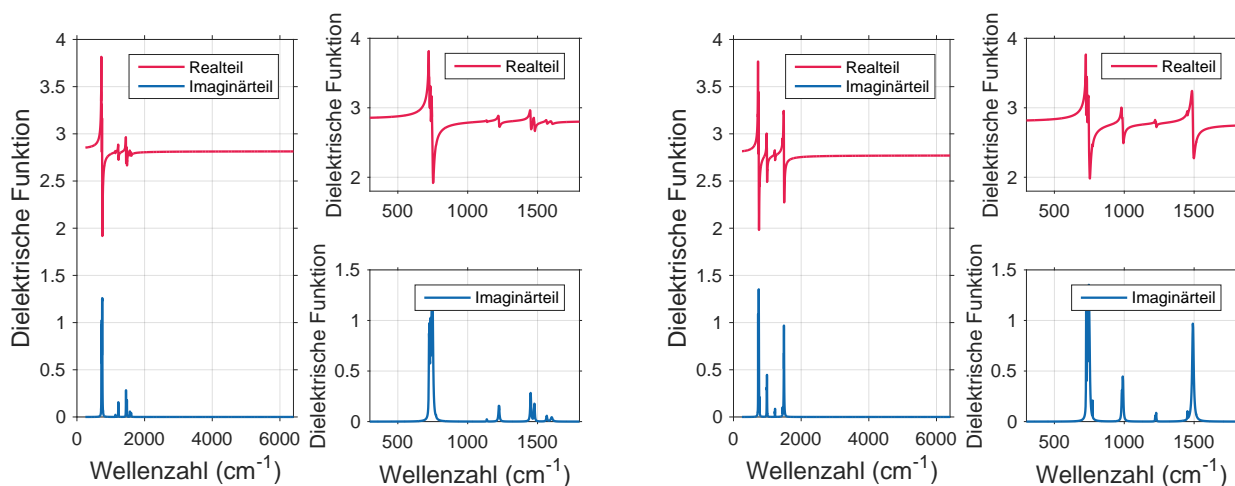


Abbildung 60: Links: Dielektrische Funktion undotiertes HTM-B. **Rechts:** Dielektrische Funktion von dotiertem HTM-B. Die dielektrischen Funktionen sind durch die Anpassung der gemessenen Spektren für die Winkel Ψ und Δ aus Anhang A bestimmt.

den und mit den Spektren von HTM-B verglichen werden. Da die Motivation der Messung nicht auf der Zuordnung der einzelnen Anregungen zu den molekularen Eigenschaften lag, auch wenn darin viele Informationen über den molekularen Prozess der P-Dotierung liegt, beschränkt sich die Diskussion im Rahmen dieser Arbeit auf die Änderung der dielektrischen Funktion bei kleinen Wellenzahlen betrachtet. Für das p-dotierte HTM-B ergibt sich bei kleinen Wellenzahlen ein Wert von 2,82. Der Vergleich mit dem undotierten HTM-B macht deutlich, dass sich die Permittivität für HTM-B durch p-Dotierung nur marginal verändert. Der in den elektrischen Bauteilkennlinien beobachtete Anstieg der Kapazität bei null Volt kann daher nicht durch einen Anstieg der Permittivität erklärt werden.

α -NPD

Für α -NPD sind die dielektrischen Funktionen für das undotierte und p-dotierte α -NPD in Abbildung 61 gezeigt. Für das undotierte α -NPD sind im Gegensatz zu dem undotierten HTM-B deutlich mehr Anregungen zwischen 500 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} zu erkennen. Die Resonanzen liegen so nahe beieinander, dass sie nicht genau auseinander gehalten werden können. Extrapoliert man die dielektrische Funktion zu kleinen Wellenzahlen, erhält man einen Wert von 2,95.

Auch für α -NPD verändert sich die dielektrische Funktion mit der p-Dotierung. Zum einen nimmt die Anzahl der Anregungen ab und zum anderen nimmt die Amplitude der Anregungen bei 1500 cm^{-1} stark zu. Ähnlich wie bei HTM-B verändert sich für α -NPD sowohl Real- und Imaginärteil mit p-Dotierung deutlich. Da die IR-Ellipsometrie-Messungen jedoch in erster Linie dazu dienen, den Einfluss der Permittivität auf die Kapazität zu untersuchen, fokussiert sich die Diskussion auf diesen Haupteffekt und überprüft in den späteren Kapiteln in wie weit das Drift-Diffusions-Modell die Messungen vor dem Hintergrund dieser Messungen beschreiben kann. Die dielektrische Funktion nimmt bei kleinen Wellenzahlen einen Wert von 3,09 an. Im Vergleich zu HTM-B ist die Veränderung der Dielektrizitätskonstante größer. In [Bec14] wurde in den IR-Spektren von p-dotiertem α -NPD festgestellt, dass dieses für unterschiedliche p-Dotanden eine zusätzliche Polaronabsorption bei Wellenzahlen oberhalb von 6000 cm^{-1} aufweist. Dieser Beitrag kann eine Erhöhung von

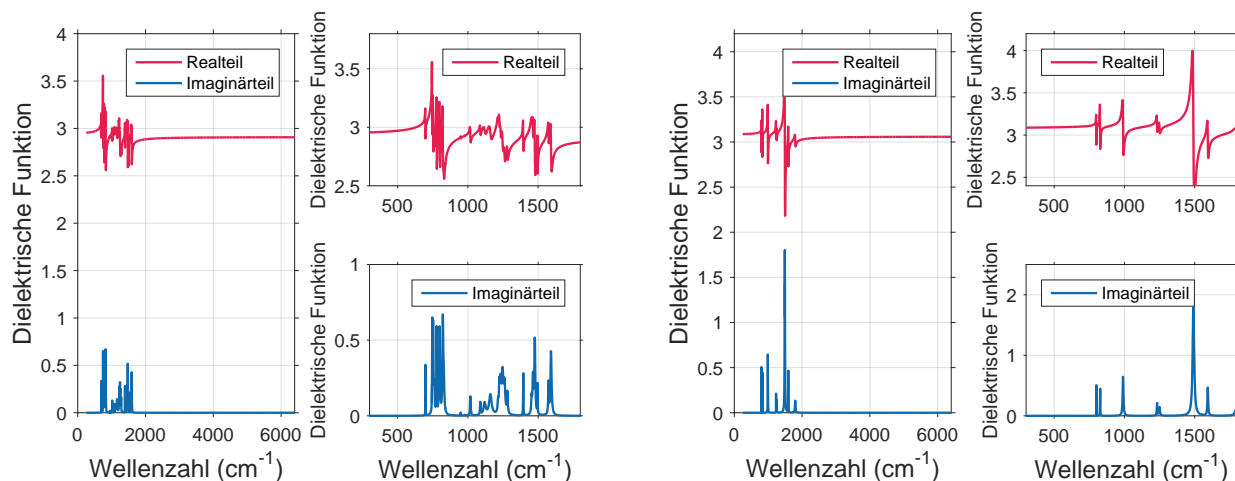


Abbildung 61: Links: Dielektrische Funktion des undotierten α -NPD. Rechts: Dielektrische Funktion des dotierten α -NPD.

ϵ erklären. Die Kapazität der elektrischen Kennlinien von Bauteilen mit p-dotierten α -NPD erhöhte sich um einen Faktor von fast 15. Daher reicht die beobachtete Erhöhung der dielektrischen Permittivität von p-dotierten α -NPD bei weitem nicht aus um diesen Anstieg zu erklären.

Die Ergebnisse aus der IR-Ellipsometrie zusammenfassend kann die Erhöhung der Kapazität mit zunehmender p-Dotierung weder für HTM-B noch für α -NPD durch die Dotierabhängigkeit der Permittivität erklärt werden.

6.5 Fazit

In diesem Kapitel wurden die elektrischen Kennlinien von Bauteilen der Lochtransportmaterialien HTM-B und α -NPD vorgestellt. Die Schichtdicke betrug 100 nm. Beide Materialien wurden mit demselben p-Dotanden verdampft wobei Dotierkonzentrationen von 0% bis 20% betrachtet wurden.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien beider Materialien weisen mit zunehmender Dotierung zum einen einen deutlichen Anstieg in der Stromdichte auf und zum anderen eine deutliche Abnahme der Asymmetrie zwischen positiver und negativer Spannungsrichtung. Keine der betrachteten Kennlinien erreicht für hohe Spannungen innerhalb des verwendeten Spannungsbereiches den SCLC. Für Dotierungen ab 1 % weisen die Kennlinien für kleine Spannungen einen deutlich ausgeprägten ohmschen Bereich auf. Die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien bei 2,2 kHz der undotierten Lochtransportmaterialien sind konstant und spannungsunabhängig. Mit zunehmender p-Dotierung entsteht bei null Volt ein Maximum. Dieses nimmt bis zu einer Dotierkonzentration von 6 % für HTM-B und bis zu einer Dotierkonzentration von 8 % für α -NPD zu und für weiter zunehmende Dotierungskonzentration wieder ab. Im Einklang mit den Strom-Spannungs-Kennlinien nimmt auch für das betrachtete Maximum in der Kapazität die Asymmetrie mit zunehmender p-Dotierung ab. Dieser Effekt wird immer ausgeprägter, je höher die Dotierung ist.

Da das unerwartete Maximum in der Kapazität bei null Volt auftrat, wurden zusätzlich Impedanzspektroskopie-Messungen über einen Frequenzbereich von 1 Hz bis 1 MHz bei null Volt Bias-Spannung durchgeführt. In dem Realteil für beide Materialien bilden sich durch die p-Dotierung Plateaus, welche in der Anzahl zunächst mit steigender p-Dotierung zunehmen. Ab einer Dotierung von etwa 1 % nimmt

die Anzahl wieder ab und es bilden sich zwei markante Plateaus im Realteil: Ein Plateau bei niedrigen Frequenzen und ein Plateau bei hohen Frequenzen. Das Plateau bei niedrigen Frequenzen nahm mit zunehmender Dotierung ab. Im Imaginärteil ändert sich bei kleinen Dotierungen unterhalb von 0,6 % die Frequenzabhängigkeit, oberhalb dieser p-Dotierung bildet sich ein Maximum aus. Die Position des Maximums wandert mit zunehmender Dotierung zu höheren Frequenzen und nahm von der Amplitude her ab.

Die Kennlinien zeigen für beide Materialien in allen elektrischen Messungen die gleichen Trends. Unterschiede liegen in der Abhängigkeit von der Dotierkonzentration: Bei HTM-B nimmt das Maximum der Kapazität beispielsweise bereits bei 6 % ab während es bei α -NPD erst mit 8 % abfällt. Zudem ist der maximal erreichte Wert der Kapazität der Bauteile mit α -NPD 14 nF, für HTM-B liegt er bei etwa 12 nF.

Um die Dotierkonzentrationsabhängigkeit der Querleitfähigkeit genauer zu untersuchen, wurden Bauteile mit p-dotierten Filmen ohne Kathoden untersucht. Die Strom-Spannungs-Kennlinien dieser Bauteile weisen ein ohmsches Verhalten auf und zeigten einen starken Anstieg der Stromdichte mit zunehmender p-Dotierung. Da der Strom zwischen den vorstrukturierten ITO Anoden hier nur durch die Querleitfähigkeit der organischen Schicht zu Stande kommen kann, zeigen diese Kennlinien, dass die Querleitfähigkeit der Materialien mit zunehmender p-Dotierung um mehrere Größenordnung ansteigt. Die ansteigende Querleitfähigkeit alleine kann den Anstieg des ohmschen Bereiches jedoch nicht erklären.

XPS- und UPS-Messungen von HTM-B und α -NPD haben zudem ergeben, dass sich die Austrittsarbeit beider Materialien mit zunehmender p-Dotierung deutlich vergrößert, während das Ionisationspotential unverändert bleibt. Das Fermi-niveau für Löcher für HTM-B beträgt 0,5 eV und für α -NPD 0,4 eV im p-dotierten Zustand. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass durch die Dotierung die Anzahl freier Ladungsträger signifikant erhöht wird.

Um zu überprüfen, ob der Anstieg der Ladungsträger auch einen Effekt auf die Permittivität hat, wurden IR-Ellipsometrie Messungen von undotierten und p-dotierten Filmen beider Materialien durchgeführt und die dielektrischen Funktionen ermittelt. Die Ergebnisse zeigen zwar, dass sich das Anregungsspektrum durch die p-Dotierung verändert. Die dielektrische Permittivität, welche aus dem statischen Wert für kleine Wellenzahlen extrahiert werden kann, ändert sich für HTM-B jedoch kaum und beträgt 2,8. Für α -NPD wurde ein Wert 2,9 im undotierten Zustand ermittelt und 3,1 für das p-dotierte Material. Die Abhängigkeit der Kapazität von der p-Dotierung kann hierdurch jedoch auch nicht erklärt werden.

7 Anwendung des theoretischen Modells bei Null Volt

In diesem Kapitel wird das in Abschnitt 5 hergeleitete Drift-Diffusions-Modell bei null Volt angewendet. Mit Hilfe der theoretischen Berechnung der Impedanz bei null Volt wird zuerst anhand von Parametervariationen untersucht, wie die einzelnen Material- und Bauteilparameter die Frequenzspektren des Real- und Imaginärteils sowie die Kapazität bei null Volt beeinflussen. Im Anschluss wird das Modell an die Messergebnisse der Impedanzspektroskopie bei null Volt angepasst, um die Entwicklung der Parameter in Abhängigkeit der Dotierkonzentration zu bestimmen. Anhand der bestimmten Parameter werden dann auch die Strom-Spannungs der Bauteile berechnet.

7.1 Allgemeine Betrachtungen

P-Dotierung hat in erster Linie das Ziel die Leitfähigkeit $\sigma = e\mu p$ zu erhöhen, wobei μ die Lochbeweglichkeit und p die Anzahl an freien Ladungsträgern beschreibt.

Die UPS- und XPS-Messungen haben gezeigt, dass sich die Anzahl an freien Ladungsträgern durch eine Verringerung des Ferminiveaus drastisch erhöht. Einhergehend mit der energetischen Verschiebung ergibt sich bei der Kontaktbildung der p-dotierten Materialien mit dem ITO-Substrat somit auch unter Vernachlässigung von Grenzflächendipolen eine kleinere Injektionsbarriere nach Kontaktbildung.

Um eine Erklärung für diese Ergebnisse geben zu können, werden in den kommenden Abschnitten folgende Parameter variiert: Die Anzahl an ionisierten Akzeptormolekülen N_A (welche innerhalb des theoretischen Modells gleich der Anzahl an freien Ladungsträgern ist), die Barrieren an den ITO- und Aluminium-Organik Grenzflächen Δ_{ITO} und Δ_{Al} , die Lochbeweglichkeit μ und der Wert des parasitären Parallelwiderstandes R_p , welcher die Querleitfähigkeit beschreibt. Zusätzlich werden Parametervariationen der Permittivität ϵ vorgestellt, um nochmals zu verdeutlichen, dass dieser Parameter nicht die betrachteten Änderungen innerhalb der Impedanzspektren erklären kann.

Die Parametervariationen bilden die Grundlage zur Interpretation der Impedanzspektren. An dieser Stelle soll jedoch nochmals erwähnt werden, dass die Parameter in der Realität i. d. R. miteinander korreliert sind und sich mit variierender p-Dotierung nicht komplett unabhängig voneinander verändern. So wird sich bei einer Verkleinerung der Injektionsbarriere an der ITO-Organik-Grenzfläche auch die Anzahl an ionisierten Akzeptormolekülen erhöhen, wie die Ergebnisse der XPS- und UPS-Messungen der p-dotierten Filme mit HTM-B und α -NPD gezeigt haben.

7.2 Parametervariationen

Sofern der Parameter nicht variiert wurde, wurden die Material- und Bauteilparameter aus Tabelle 2 oder Tabelle 3 verwendet. Hierbei repräsentiert Tabelle 2 eine niedrige p-Dotierung und Tabelle 3 eine hohe p-Dotierung.

Im Folgenden wird für jede Parametervariation der Einfluss auf die räumliche Verteilung der Ladungsträgerkonzentration, die Kapazität sowie den Real- und Imaginärteils der Impedanz bei null Volt vorgestellt.

7.2.1 Anzahl der ionisierten Akzeptormoleküle N_A

Der Einfluss der Anzahl an ionisierten Akzeptormolekülen ist in Abbildung 62 gezeigt. Da in den Simulationen angenommen wird, dass jedem ionisierten Akzeptormolekül ein freier Ladungsträger entspricht,

$\Delta_{\text{ITO}}(\text{eV})$	$\Delta_{\text{Al}}(\text{eV})$	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$N_A(1/\text{m}^3)$	ϵ	$R_s(\Omega)$	$R_p(\Omega)$
0.5	1.0	10^{-4}	10^{22}	3.0	80	10^8

Tabelle 2: Material- und Bauteilparameter welche in den nachfolgenden Simulationen verwendet wurden. Die Dotierung von $10^{22} 1/\text{m}^3$ entspricht hierbei einer niedrigen p-Dotierung. Der Widerstand R_s beschreibt den parasitären Serienwiderstand aufgrund der ITO-Anoden, sein Wert wurde aus dem hochfrequenten Teil der gemessenen Realteile bestimmt.

$\Delta_{\text{ITO}}(\text{eV})$	$\Delta_{\text{Al}}(\text{eV})$	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$N_A(1/\text{m}^3)$	ϵ	$R_s(\Omega)$	$R_p(\Omega)$
0.5	1.0	10^{-4}	10^{24}	3.0	80	10^8

Tabelle 3: Standard-Parameter analog zu Tabelle 2 mit einer höheren p-Dotierung von $10^{24} 1/\text{m}^3$.

ist diese Zahl gleich der Anzahl an freien Ladungsträgern die durch Dotierung entstanden sind. Die Ladungsträgerkonzentration fällt für niedrige Dotierungen exponentiell ab (schwarze Linie). Mit zunehmender Dotierung krümmt sich der Verlauf nach oben. Ab einem Wert von $4 \cdot 10^{23} \text{m}^{-3}$ steigt die Ladungsträgerdichte nahe an den Kontakten über mehrere Größenordnungen an und sättigt ab einem

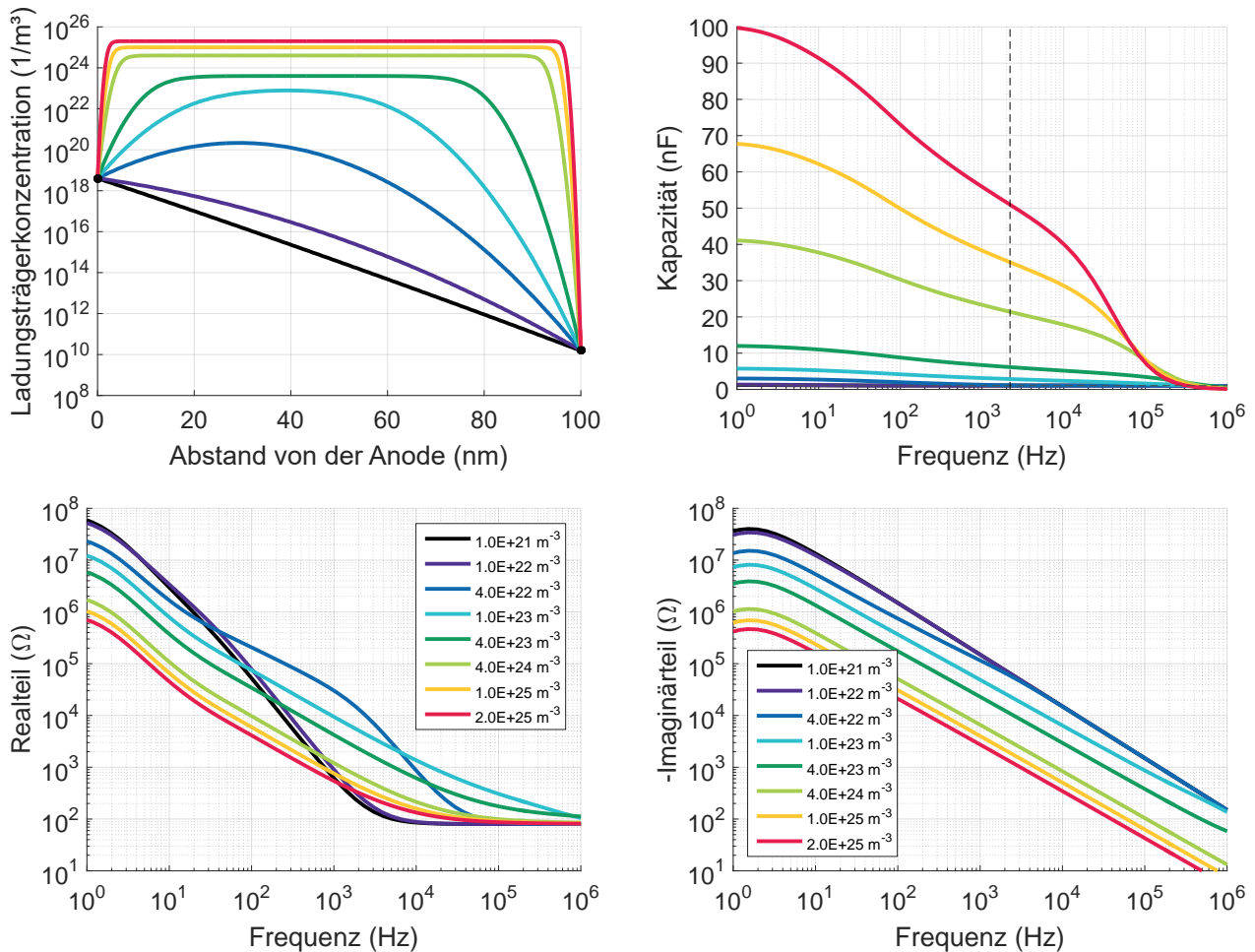


Abbildung 62: Variation der Anzahl an ionisierten Akzeptormolekülen N_A mit Hilfe des Drift-Diffusions-Modells bei null Volt und der Parameter aus Tabelle 2. Die graue vertikale gestrichelte Linie innerhalb der Kapazität entspricht einer Frequenz von 2,2 kHz.

Abstand von etwa 20 nm von den Kontakten auf einen konstanten Wert. Der Verlauf der Ladungsträgerdichte zeigt, dass sich an den Kontakten Raumladungszonen bilden. Für weiter ansteigende Dotierung werden die Raumladungszonen schmaler, für einen Wert von $2 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ist die Raumladungszone nur noch etwa 5 nm breit. Für hohe Dotierungen entspricht der konstante Sättigungswert in der Mitte des Bauteils dem Wert von N_A .

In den Kapazität-Frequenz-Kurven ist ein sehr starker Anstieg der Kapazität für zunehmende Dotierungen zu erkennen. Für sehr kleine Dotierungen beträgt die Kapazität über den gesamten Frequenzbereich annähernd 1 nF. Sobald sich große Gradienten in der Ladungsträgerkonzentration ausbilden, wie beispielsweise in der dunkelgrünen Linie zu erkennen, steigt die Kapazität bei niedrigen Frequenzen stark an und nimmt für die höchste Dotierung einen Wert von 100 nF bei einer Frequenz von 1 Hz an. Der Anstieg der Kapazität mit zunehmender Dotierung wurde auch in der Messung sowohl für HTM-B als auch für α -NPD beobachtet. Die größten Werte, welche die Kapazität bei null Volt in der Messung angenommen hat, waren jedoch knapp 15 nF für *alpha*-NPD. Für hohe Frequenzen laufen alle simulierten Kennlinien aufgrund des Serienwiderstandes zusammen. Die Zunahme der Kapazität kann durch die verringerte Breite der Raumladungszonen an den Kontakten mit zunehmender Dotierung erklärt werden. Die auftretenden Plateaus in der Kapazität können auf durch Bereiche mit unterschiedlichen Kapazitäten innerhalb des Bauteils hervorgerufen werden. Ein Abfallen der Kapazität mit zunehmender Dotierung, wie in der Messung beobachtet, kann jedoch nicht erklärt werden.

Im Realteil verändert sich aufgrund der variierten p-Dotierung zum einen die Frequenzabhängigkeit und zum anderen der absolute Wert. Der Wert bei 1 Hz sinkt beispielsweise von $5 \cdot 10^7 \Omega$ auf $5 \cdot 10^5 \Omega$ ab. Der Abfall des Realteils bei niedrigen Frequenzen kann durch eine erhöhte Leitfähigkeit aufgrund der steigenden Anzahl an ionisierten Akzeptormolekülen erklärt werden. Gleichzeitig fällt der Realteil ab einem Wert von $4 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ für N_A über einen deutlich größeren Frequenzbereich ab und die Frequenzabhängigkeit verändert sich. Es bildet sich ein deutliches Plateau bei ca. 1 kHz. Da jedes Plateau im Realteil einer festen Leitfähigkeit innerhalb des Bauteils entspricht, deutet jedes zusätzliche Plateau daraufhin, dass sich mit zunehmender Dotierung Bereiche mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten ausbilden. Die Bildung neuer Plateaus mit zunehmender Dotierung im Realteil wurde sowohl für HTM-B als auch für α -NPD beobachtet. Für weiter zunehmende p-Dotierungen verbreitert sich in der Simulation das Spektrum zunächst weiter, während es für hohe p-Dotierungen bereits ab einer Frequenz von 10 kHz auf den Wert des Serienwiderstandes von 80Ω sättigt. Die veränderte Frequenzabhängigkeit des Realteil deutet daraufhin, dass sich auch die Ladungsträgerbeweglichkeit mit zunehmender Dotierung verändert. In der Messung fiel das Plateau bei niedrigen Frequenzen im Realteil für hohe Dotierungen jedoch bis auf den Wert des Serienwiderstandes von 80Ω ab. Ein so starker Abfall kann durch die Erhöhung von N_A in der Simulation nicht beschrieben werden.

Auch im Imaginärteil ist ein deutlicher Einfluss der Dotierung zu erkennen. Für geringe Dotierungen ist ein Maximum bei 1 Hz sichtbar. Mit zunehmender Frequenz fällt der Imaginärteil mit ω^{-1} ab. Ab einem Wert von $4 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ sinkt der Wert des Maximums bei niedrigen Frequenzen ab, die Kennlinie läuft ab einer Frequenz von 1 kHz wieder analog zu den Kennlinien der geringsten Dotierungen und verläuft von da an deckungsgleich mit diesen. Dieser Trend setzt sich mit zunehmender Dotierung fort: Das Maximum bei niedrigen Frequenzen fällt weiter ab. Ab einer Dotierung oberhalb von $1 \cdot 10^{23} \text{ 1/m}^3$ laufen die Kennlinien in dem dargestellten Frequenzbereich nicht mehr zusammen. Da der Wert und die

Position des Maximums im Imaginärteil mit der Ladezeit des Kondensators zusammenhängt, kann die Veränderung der Maxima durch eine veränderte Ladungsträgerdynamik und Ladungsspeicherkapazität aufgrund der gebildeten Raumladungszonen zurückgeführt werden. Die Verschiebung der Maxima im Imaginärteil zu höheren Frequenzen, kann alleine durch eine höhere Anzahl ionisierten Akzeptormoleküle nicht beschrieben werden.

Da die Anzahl an ionisierten Ladungsträgern N_A einen großen Einfluss auf den Verlauf der Ladungsträgerkonzentration $p(x)$ hat und diese eine elementare Größe innerhalb des Drift-Diffusions-Modells ist, werden die folgenden Parametervariationen jeweils mit einer niedrigen Dotierung von 10^{22} m^{-3} und einer hohen Dotierung von 10^{24} m^{-3} für N_A durchgeführt.

7.2.2 Barriere an der ITO-Organik-Grenzfläche Δ_{ITO}

Niedrige Dotierung

Da die XPS- und UPS-Messungen ergeben haben, dass sich das Fermi-niveau für Löcher von HTM-B und α -NPD mit zunehmender Dotierung stark verringert, wird sich auch die Injektionsbarriere nach der

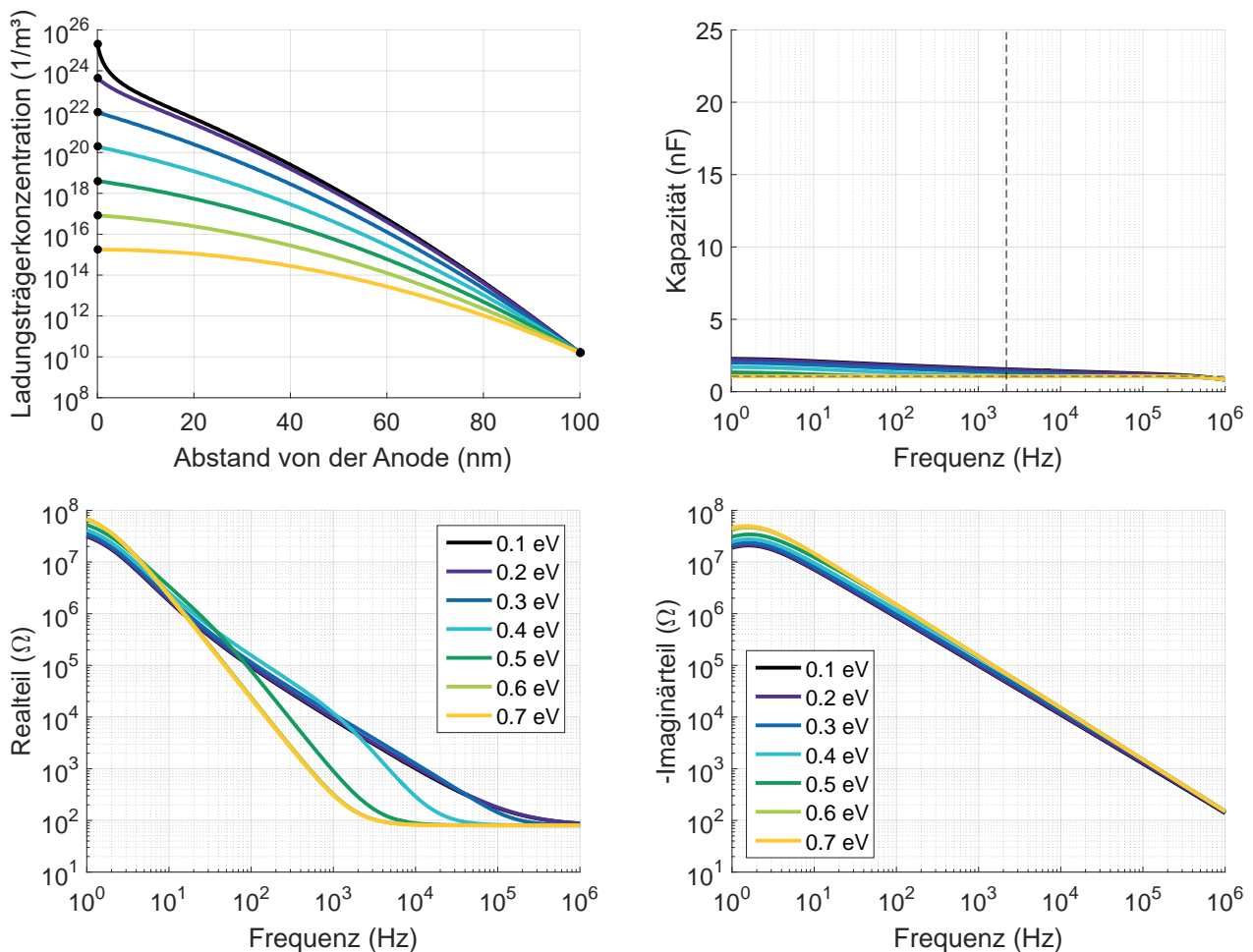


Abbildung 63: Variation der Barriere an der ITO-Organik Grenzfläche Δ_{ITO} mit Hilfe des Drift-Diffusions-Modells bei null Volt und der Parameter aus Tabelle 2. Die graue vertikale gestrichelte Linie innerhalb der Kapazität entspricht einer Frequenz von 2,2 kHz. Nach der Andersonregel und mit einer Austrittsarbeit von etwa 5,0 eV für das ITO würde die Injektionsbarriere Δ_{ITO} für HTM-B ca. 0,4 eV und für α -NPD ca. 0,6 eV betragen.

Kontaktbildung auf der Anodenseite stark verringern. In Abbildung 63 ist die Parametervariation der Injektionsbarriere für Löcher an der Grenzfläche ITO zu Organik gezeigt.

Mit abnehmender Injektionsbarriere für Löcher steigt die Ladungsträgerkonzentration am ITO-Organik-Kontakt stark an. Da die Anzahl an Löchern exponentiell von der Größe der Injektionsbarriere abhängt, ist ein direkter Zusammenhang nicht verwunderlich. Unterhalb von Injektionsbarrieren von 0,2 eV ist die Lochdichte so groß, dass sich die Ladungsträgerkonzentration krümmt. Alle berechneten Verläufe der Ladungsträgerkonzentration laufen bei 100 nm auf dem Wert von 10^{10} 1/m^3 zusammen. Dieser Wert ergibt sich durch die Injektionsbarriere von 1 eV für Löcher an der Aluminium-Organik-Grenzfläche.

Die Variation der Injektionsbarriere Δ_{ITO} für kleine Dotierungen hat einen geringeren Einfluss auf die Kapazität als die Variation von N_A . Bei niedrigen Frequenzen ist ein Anstieg der Kapazität um einen Faktor von 2 mit zunehmender Dotierung zu erkennen.

Im Realteil ist ein kontinuierlicher Trend mit zunehmender Dotierung zu erkennen: Der Abfall zu hohen Frequenzen wird immer geringer. Während das Spektrum für eine Barriere von 0,7 eV noch mit ω^{-2} abfällt, fällt der Realteil bei einer Injektionsbarriere von 0,1 eV nur noch mit ω^{-2} ab. Für mittlere Barrieren gibt es einen Übergangsbereich vom Abfall mit ω^{-2} zu ω^{-1} , der Übergang wandert mit zunehmender Dotierung zu höheren Frequenzen. Dieser Übergangsbereich hat sich auch in den gemessenen Realteilen für geringe Dotierungen gezeigt (vergleiche Abbildung 34 und 46). Für hohe Frequenzen sättigen die simulierten Realteile auf den Wert des Serienwiderstandes von 80Ω , was im Einklang mit der Messung ist.

Der Imaginärteil der Impedanz weist ebenso wie die Kapazität eine geringe Veränderung mit der Injektionsbarriere auf. Der Wert des Maximums sinkt leicht aber kontinuierlich mit abfallender Injektionsbarriere. Hier war in den gemessenen Imaginärteilen eine deutlicher Abnahme und Verschiebung zu höheren Frequenzen zu erkennen.

Hohe Dotierung

In Abbildung 64 sind dieselben Variationen der Injektionsbarriere Δ_{ITO} für eine hohe p-Dotierung mit 10^{24} m^{-3} ionisierten Akzeptormolekülen gezeigt. In der räumlichen Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration erkennt man, dass diese nach einer schmalen Raumladungszone von etwa 15 nm auf den Wert von N_A sättigt. Dabei hängt die Krümmungsrichtung der Raumladungszone von dem Wert der Injektionsbarriere ab: Für Injektionsbarrieren bis 0,2 eV krümmt sie sich nach oben. Für eine Injektionsbarriere von 0,1 eV krümmt sie sich nach unten. Da die Injektionsbarriere unter Annahme der Elektronenaffinitätsregel allein durch den Wert des Fermi-niveaus gegeben ist, wird durch eine Variation von Δ_{ITO} auch die Lage des Ladungsneutralitätsniveaus innerhalb der Simulation verändert. Ab einer Injektionsbarriere Δ_{ITO} kleiner als 0,2 eV bildet sich an der Grenzfläche keine Verarmungszone, sondern die Löcher sammeln sich an der Grenzfläche.

Die Verringerung von Δ_{ITO} führt zu einem Anstieg der Kapazität über den gesamten Frequenzbereich. Jedoch ändert sich zugleich die Frequenzabhängigkeit und unterschiedliche Plateaus sind zu erkennen. Die Kapazität für die Injektionsbarriere von 0,7 eV fällt beispielsweise langsamer ab als die Kennlinie, die für eine Injektionsbarriere von 0,5 eV berechnet wurde. Für hohe Frequenzen laufen alle Kennlinien auf den selben Wert zusammen. Da durch die Variation der Injektionsbarriere Δ_{ITO} nur die Raumladungszone an dem Kontakt zum ITO verändert wird, kann die Veränderung der Kapazität auf die Veränderung der

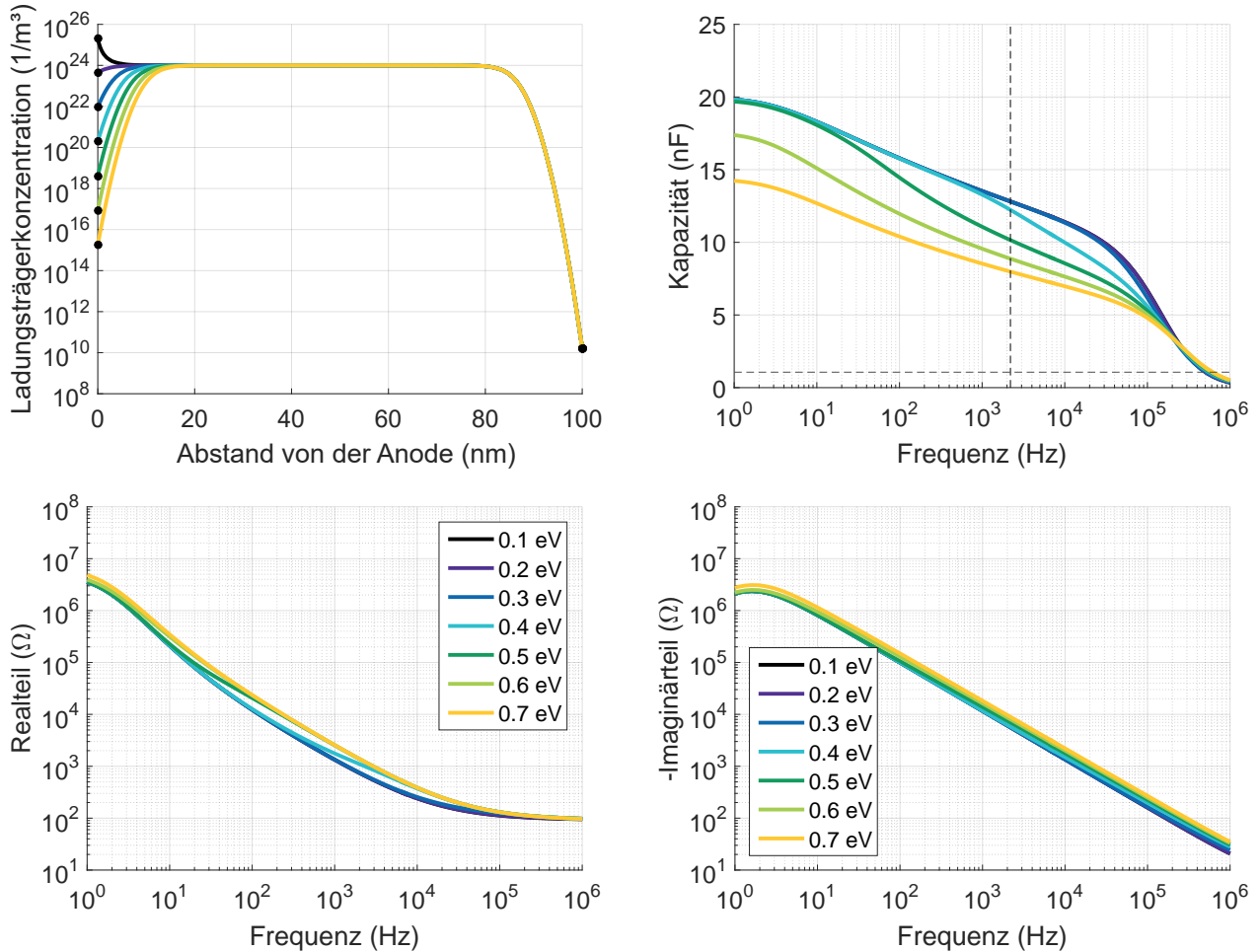


Abbildung 64: Variation der Barriere an der ITO-Organik Grenzfläche Δ_{ITO} mit Hilfe des Drift-Diffusions-Modells bei null Volt und der Parameter aus Tabelle 3. Die graue vertikale gestrichelte Linie innerhalb der Kapazität entspricht einer Frequenz von 2,2 kHz. Nach der Andersonregel und mit einer Austrittsarbeit von etwa 5,0 eV für das ITO würde die Injektionsbarriere Δ_{ITO} für HTM-B ca. 0,4 eV und für α -NPD ca. 0,6 eV betragen.

räumlichen Verteilung der Ladungsträger aufgrund der veränderten Raumladungszone zurückgeführt werden. Auch in den gemessenen Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien der Bauteile mit HTM-B und α -NPD war ein Anstieg der Kapazität sowie die Ausbildung von zusätzlichen Plateaus mit zunehmender Dotierung zu erkennen. Die Parametervariation der Injektionsbarriere Δ_{ITO} kann jedoch sowohl für niedrige als auch hohe Dotierungen den Abfall nicht beschreiben.

Der Einfluss von Δ_{ITO} auf den Real- und Imaginärteil ist in der gewählten Darstellungsweise gering. Der Realteil fällt mit abnehmender Injektionsbarriere Δ_{ITO} über den gesamten Frequenzbereich leicht ab. Hierbei verändert sich auch die Frequenzabhängigkeit zwischen 10 Hz und 100 kHz. Der Imaginärteil sinkt ebenfalls über den gesamten Frequenzbereich leicht ab, die Frequenzabhängigkeit verändert sich jedoch nicht. Eine Veränderung der Injektionsbarriere Δ_{ITO} kann die Dotierabhängigkeit des Real- und Imaginärteils der gemessenen Kennlinien bei null Volt nicht beschreiben: Im Realteil war hier u. a. eine starke Abnahme bei niedrigen Frequenzen zu erkennen und im Imaginärteil u. a. eine Abnahme mit gleichzeitiger Verschiebung des Maxima zu hohen Frequenzen (siehe Abbildung 36 und 48).

7.2.3 Barriere am Aluminium Kontakt Δ_{Al}

Niedrige Dotierung

Der Einfluss der Variation der Barriere an der Organik-Aluminium-Grenzfläche Δ_{Al} bei kleinen Dotierungen ist in Abbildung 65 gezeigt. Die Ladungsträgerkonzentration hängt direkt mit der Barriere Δ_{Al} zusammen und steigt mit abnehmendem Wert von Δ_{Al} exponentiell an.

Für eine hohe Barriere Δ_{Al} verläuft die Kapazität konstant über den gesamten Frequenzbereich von 1 Hz bis 1 MHz. Ab einer Barriere von 0,7 eV bildet sich in der Kapazität ein Plateau bei niedrigen Frequenzen welches zunächst ansteigt. Ab einer Barriere von 0,5 eV fällt das Plateau jedoch wieder ab. Bei diesem Wert ist die Injektionsbarriere an der Aluminium-Grenzfläche genauso groß wie die Barriere an der ITO-Grenzfläche. Für kleiner Werte von Δ_{Al} steigt das Plateau wieder an und verbreitert sich deutlich. In der Messung der Kapazität bei null Volt wurde sowohl für HTM-B als auch für α -NPD mit zunehmender Dotierung zunächst ein Anstieg der Kapazität und dann ein Abfallen gemessen. Die Variation von Δ_{Al} ist der erste Simulationsparameter der ein Abfallen der Kapazität zeigt. Jedoch ist der erneute Anstieg der

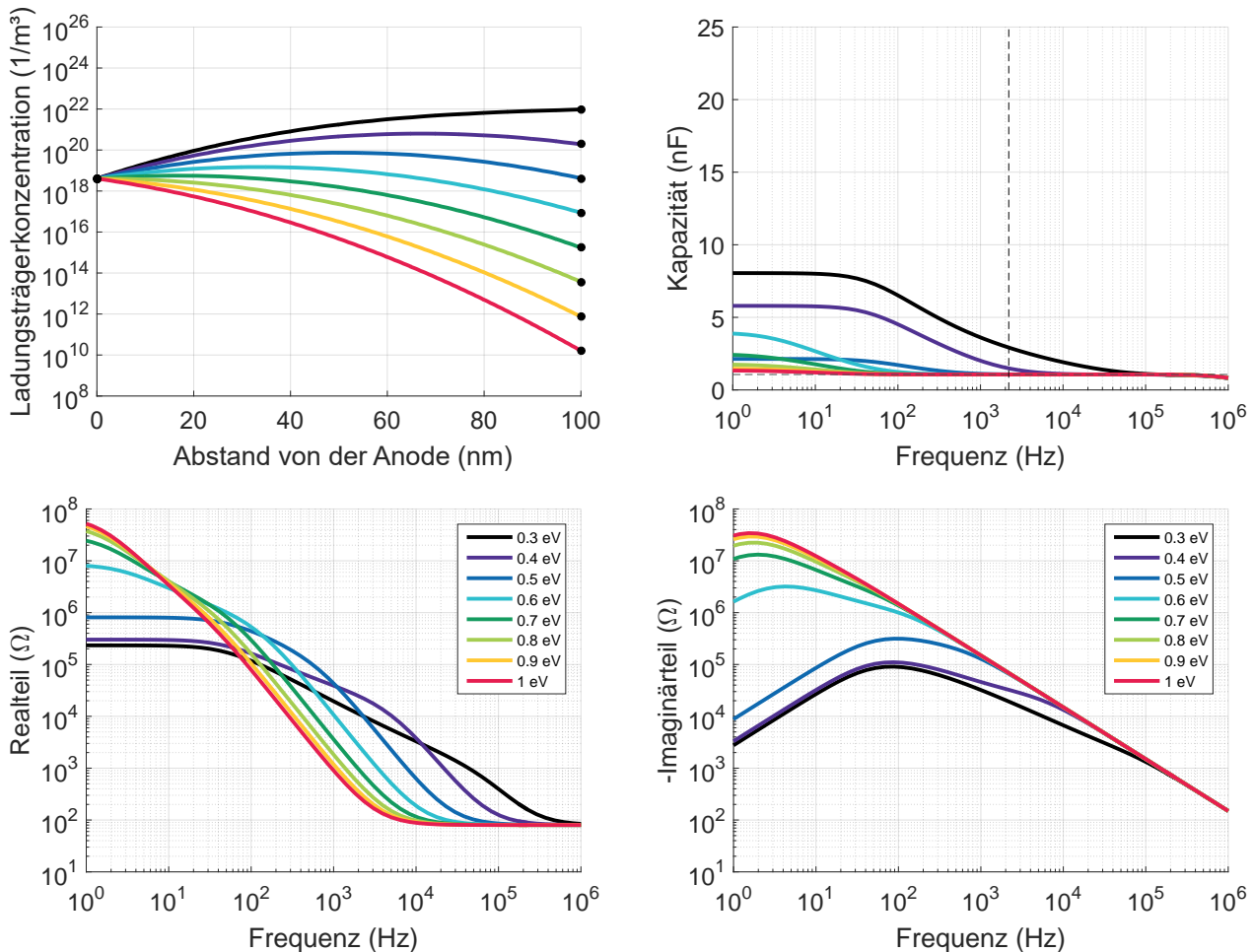


Abbildung 65: Variation der Barriere an der Aluminium-Organik-Grenzfläche Δ_{Al} mit Hilfe des Drift-Diffusions-Modells bei null Volt und der Parameter aus Tabelle 2. Die graue vertikale gestrichelte Linie innerhalb der Kapazität entspricht einer Frequenz von 2,2 kHz. Mit einer Austrittsarbeit von 4,2 eV für das Aluminium, entspricht Δ_{Al} nach der Andersonregel einem Wert von 1,4 eV für HTM-B und 1,2 eV für α -NPD.

simulierten Kapazität für Werte kleiner als 0,5 eV wiederum nicht konsistent mit der Messung.

Im Realteil fällt der Wert bei 1 Hz kontinuierlich mit sinkender Barriere Δ_{Al} . Zusätzlich bildet sich ein Plateau bei niedrigen Frequenzen, welches sich mit abnehmender Barriere verbreitert. Diese Trends wurden sowohl für HTM-B als auch für α -NPD mit zunehmender Dotierung in den Impedanzspektren bei null Volt beobachtet. Am Ende des Plateaus fällt der Realteil proportional zu ω^{-2} ab und sättigt für hohe Frequenzen auf den Wert von 80Ω . Für die Barrieren von 0,3 eV und 0,4 eV verlaufen die Kennlinien flacher und nicht proportional zu ω^{-2} . Der Punkt an dem sich die Kurven auf das Plateau von 80Ω sättigen verschiebt sich mit abnehmender Barriere Δ_{Al} zu höheren Frequenzen: Für einen Wert von 1 eV liegt er bei etwa 10 kHz, für 0,3 eV bereits bei etwa 1 MHz.

Im Imaginärteil ist ein Maximum zu erkennen, welches sich mit abnehmenden Δ_{Al} verkleinert und zu höheren Frequenzen verschiebt. Dieser Trend wurde auch in der Messung des Imaginärteils mit zunehmender Dotierung sowohl für HTM-B als auch für α -NPD beobachtet.

Hohe Dotierung

Die Variation der Barriere Δ_{Al} für eine höhere Dotierung von 10^{24} m^{-3} ist in Abbildung 66 gezeigt.

Die Ladungsträgerkonzentration steigt von ihrem festen Wert bei 0 nm, der durch die Injektionsbarriere von 0,5 eV gegeben ist, steil an und sättigt auf den Wert der ionisierten Akzeptormoleküle N_A . Ab einem Abstand von 80 nm von der Anode fällt die Ladungsträgerkonzentration wieder ab. Der Wert bei 100 nm ist durch die Barriere Δ_{Al} gegeben. Im Variationsbereich von Δ_{Al} ändert sich die Ladungsträgerdichte über mehrere Größenordnung. Die Raumladungszone an der Organik-Aluminium-Grenzfläche wird mit abnehmender Barriere Δ_{Al} schmaler.

Im Vergleich zu der Parametervariation mit einer Dotierung von 10^{22} 1/m^3 verläuft die Kapazität für eine Injektionsbarriere Δ_{Al} von 1,0 eV nicht konstant über den gewählten Frequenzbereich. Die Kapazität beträgt bei 1 Hz bereits 20 nF, weshalb im Vergleich zu Abbildung 65 ein größerer y-Achsenausschnitt gewählt wurde. Im Vergleich dazu betrug der höchste gemessene Wert der Kapazität bei null Volt knapp 15 nF für α -NPD mit einer Dotierkonzentration von 8 %. Für eine Injektionsbarriere von 0,6 eV steigt die Kapazität bei 1 Hz auf einen Wert von 90 nF an. Für eine Injektionsbarriere von 0,5 eV fällt die Kapazität auf einen Wert von 65 nF ab. Für weiter sinkende Injektionsbarrieren steigt die Kapazität wieder stark an: Ab einer Injektionsbarriere von 0,4 eV liegt der Wert der Kapazität bei 1 Hz sogar außerhalb des gewählten Kapazitätsbereiches. Alle Kennlinien laufen bei 100 kHz zusammen und fallen für 1 MHz auf einen Wert von etwa 1 nF ab. Die Kapazität wird mit den hier gewählten Parametern also deutlich zu groß berechnet, als sie wirklich gemessen wurde. Jedoch verringert sich durch die Abnahme der Barriere Δ_{Al} die Raumladungszone am Aluminium-Kontakt so sehr, dass die Kapazität in der Simulation temporär abfällt. Dieser Effekt konnte durch keinen anderen Parameter erzielt werden und könnte u. a. Hinweis auf die Bildung eines Grenzflächendipols geben.

Für eine Injektionsbarriere von 1 eV beträgt der Realteil bei 1 Hz $4 \cdot 10^6 \Omega$. Dieser Wert sinkt mit abnehmender Injektionsbarriere kontinuierlich auf einen Wert von $2 \cdot 10^4 \Omega$ ab. Zeitgleich verbreitert sich das Plateau im Realteil für abnehmende Injektionsbarriere Δ_{Al} . Ähnlich wie in der Kapazität sticht auch hier der Wert von 0,5 eV hervor, die Veränderung zu dem vorangegangenen Parameter ist für die dazugehörige Kennlinie am deutlichsten. Unterhalb von 0,5 eV verändert sich außerdem die Frequenzabhängigkeit des Realteils zwischen 1 kHz und 100 kHz.

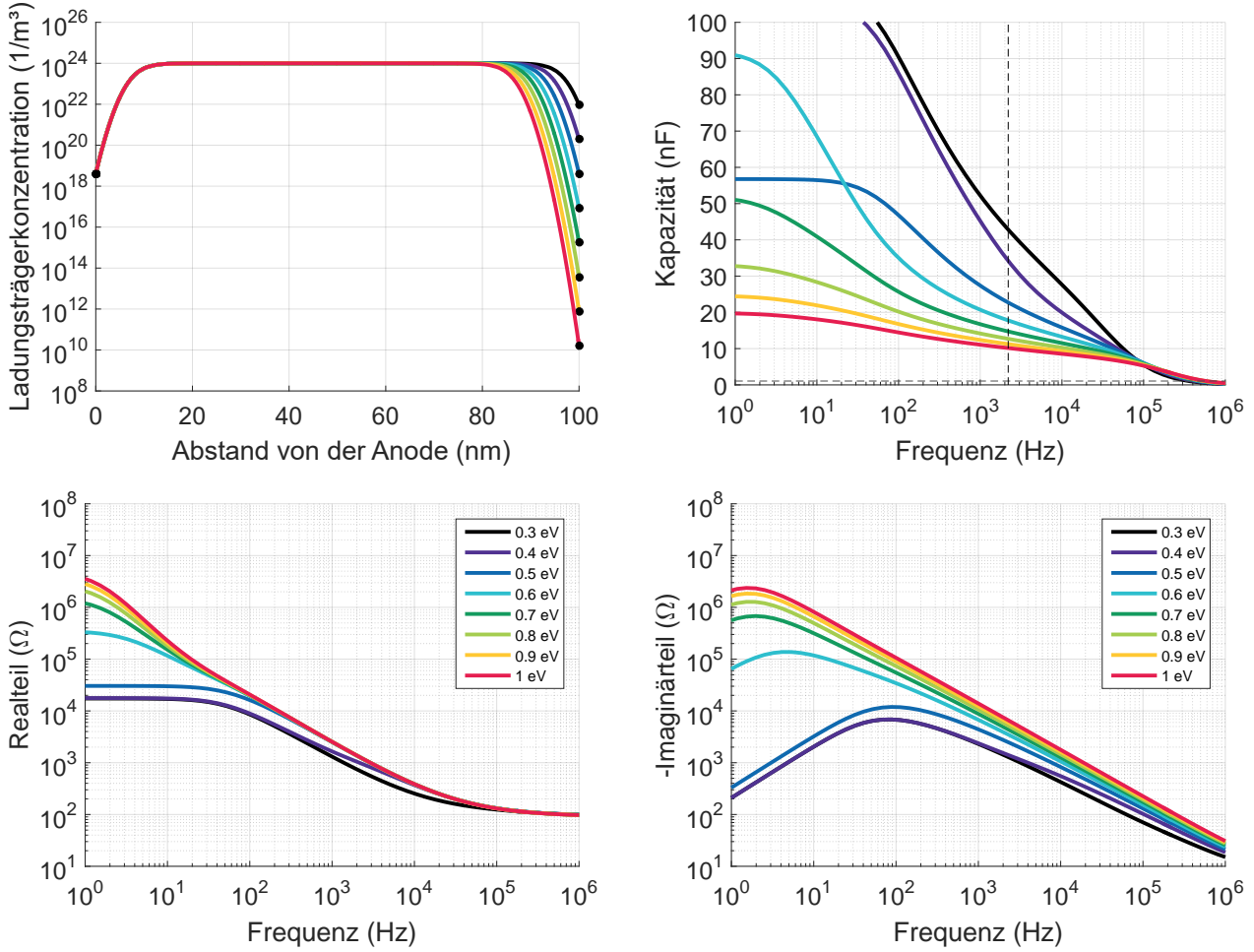


Abbildung 66: Variation der Barriere an der Aluminium-Organik Grenzfläche Δ_{Al} mit Hilfe des Drift-Diffusions-Modells bei null Volt und der Parameter aus Tabelle 3. Die graue vertikale gestrichelte Linie innerhalb der Kapazität entspricht einer Frequenz von 2,2 kHz. Mit einer Austrittsarbeit von 4,2 eV für das Aluminium, entspricht Δ_{Al} nach der Andersonregel einem Wert von 1,4 eV für HTM-B und 1,2 eV für α -NPD.

Im Imaginärteil ist für die Injektionsbarriere von 1 eV ein Maximum bei 1 Hz zu erkennen, welches für abnehmende Injektionsbarrieren bis 0,6 eV abnimmt und sich leicht zu höheren Frequenzen verschiebt. Der Imaginärteil fällt für große Frequenzen klar mit ω^{-1} ab. Für eine Injektionsbarriere von 0,5 eV liegt die Position des Maximums bei 100 Hz und beträgt etwa 10 k Ω . Für Injektionsbarrieren kleiner als 0,5 eV weicht die Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils zwischen 10 kHz und 1 MHz von dem Abfall mit ω^{-1} ab. Sowohl die im Real- als auch im Imaginärteil gezeigten Trends sind im Einklang mit der gemessenen Dotierabhängigkeit für HTM-B als auch für α -NPD bei null Volt.

7.2.4 Lochbeweglichkeit

Niedrige Dotierung

Der Einfluss der Lochbeweglichkeit auf die Ladungsträgerkonzentration sowie die Kennlinien der Impedanzspektroskopie sind in Abbildung 67 für eine geringe Dotierung gezeigt.

Bei null Volt ist die räumliche Verteilung der Ladungsträger nach Gleichung (25) nur durch die Potentialverteilung nach der Kontaktbildung gegeben. Eine Variation der Beweglichkeit verändert die räumliche

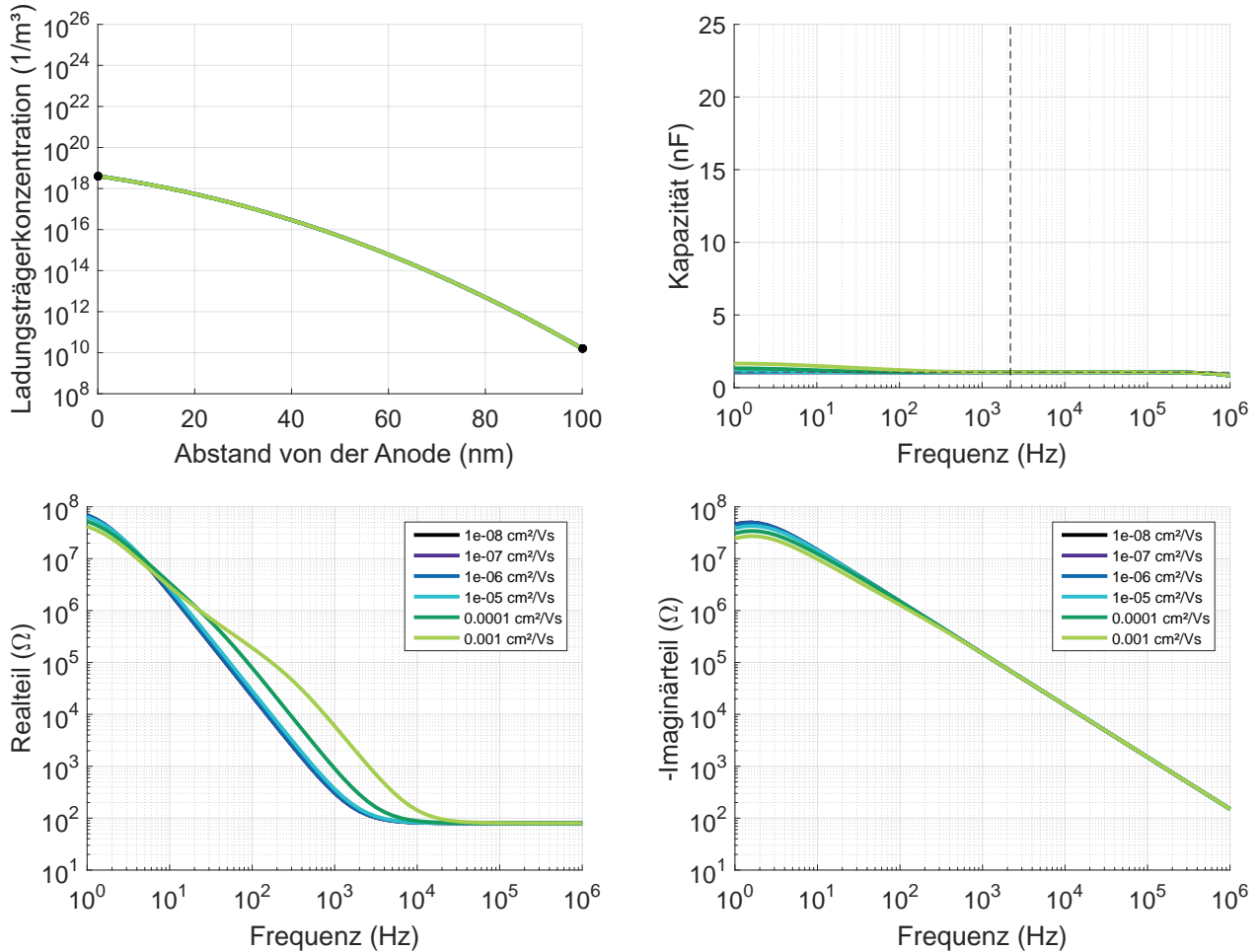


Abbildung 67: Variation der Lochbeweglichkeit μ mit Hilfe des Drift-Diffusions-Modells bei null Volt und der Parameter aus Tabelle 2. Die graue vertikale gestrichelte Linie innerhalb der Kapazität entspricht einer Frequenz von 2,2 kHz.

Verteilung der Ladungsträger nicht, daher liegen alle berechneten Kennlinien für die unterschiedlichen Beweglichkeiten übereinander.

In den Kapazität-Frequenz-Spektren ist nur ein sehr kleiner Einfluss der Beweglichkeit erkennbar. Unterhalb von 100 Hz bildet sich ein kleines Plateau mit zunehmender Beweglichkeit aus. Über den restlichen Frequenzbereich verläuft die Kapazität konstant. Der Einfluss der Ladungsträgerbeweglichkeit auf die Kapazität, auch wenn er sehr klein ist, ist entgegen der Erwartung. Die Kapazität des Plattenkondensators skaliert beispielsweise nur mit der Permittivität, der Schichtdicke und der Plattenfläche. Da bei OLEDs jedoch nicht nur Ladungen auf den Elektroden gespeichert werden können, sondern auch im organischen Material selbst, reicht das Konzept der Plattenkondensators nicht aus um die Ladungsspeicherfähigkeit vollständig zu beschreiben.

Der Wert des Realteils bei 1 Hz sinkt mit zunehmender Beweglichkeit leicht ab. Den größten Einfluss hat die Variation der Beweglichkeit jedoch auf die Frequenzabhängigkeit zwischen 10 Hz und 10 kHz. Hier spalten sich die berechneten Spektren des Realteils auf. Mit zunehmender Beweglichkeit verbreitert sich das Spektrum des Realteils und der Übergang in das 80Ω Plateau wandert zu höheren Frequenzen. Zwar wurde in den Realteilen eine Verbreiterung der Spektren gemessen, jedoch ging diese auch mit einem

Abfall des Realteils bei niedrigen Frequenzen einher (vergleiche Abbildung 34 und 46).

Die Variation der Beweglichkeit bei kleinen Dotierungen hat nur einen geringen Einfluss auf den Imaginärteil. Hier verringert sich bei einer Erhöhung der Beweglichkeit um fünf Größenordnungen der Wert des Imaginärteils bei 1 Hz nur um eine halbe Größenordnung. Für hohe Frequenzen fallen die berechneten Imaginärteile alle mit ω^{-1} ab. Die Dotierabhängigkeit der gemessenen Imaginärteile, als eine Abnahme des Maximums und eine Verschiebung zu hohen Frequenzen, kann für niedrige Dotierungen nicht durch eine veränderte Beweglichkeit erklärt werden.

Hohe Dotierung

Eine Zunahme der Beweglichkeit μ von $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf $0,001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ hat für hohe Dotierungen jedoch einen sehr großen Einfluss auf die Kapazität. Zum einen erhöht sich der Wert der Kapazität über den gesamten Frequenzbereich. Des Weiteren verbreitern sich die Spektren. Die Kapazitäts-Frequenz-Kennlinie fällt für eine Beweglichkeit von $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 100 Hz ab und schneidet ab 1 kHz die gestrichelte Linie für 1 nF, welche die geometrische Kapazität des Bauteils symbolisiert. Von da an verläuft sie bis zu hohen Frequenzen konstant. Für eine Beweglichkeit von $0,001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ läuft die simulierte Kapazitäts-

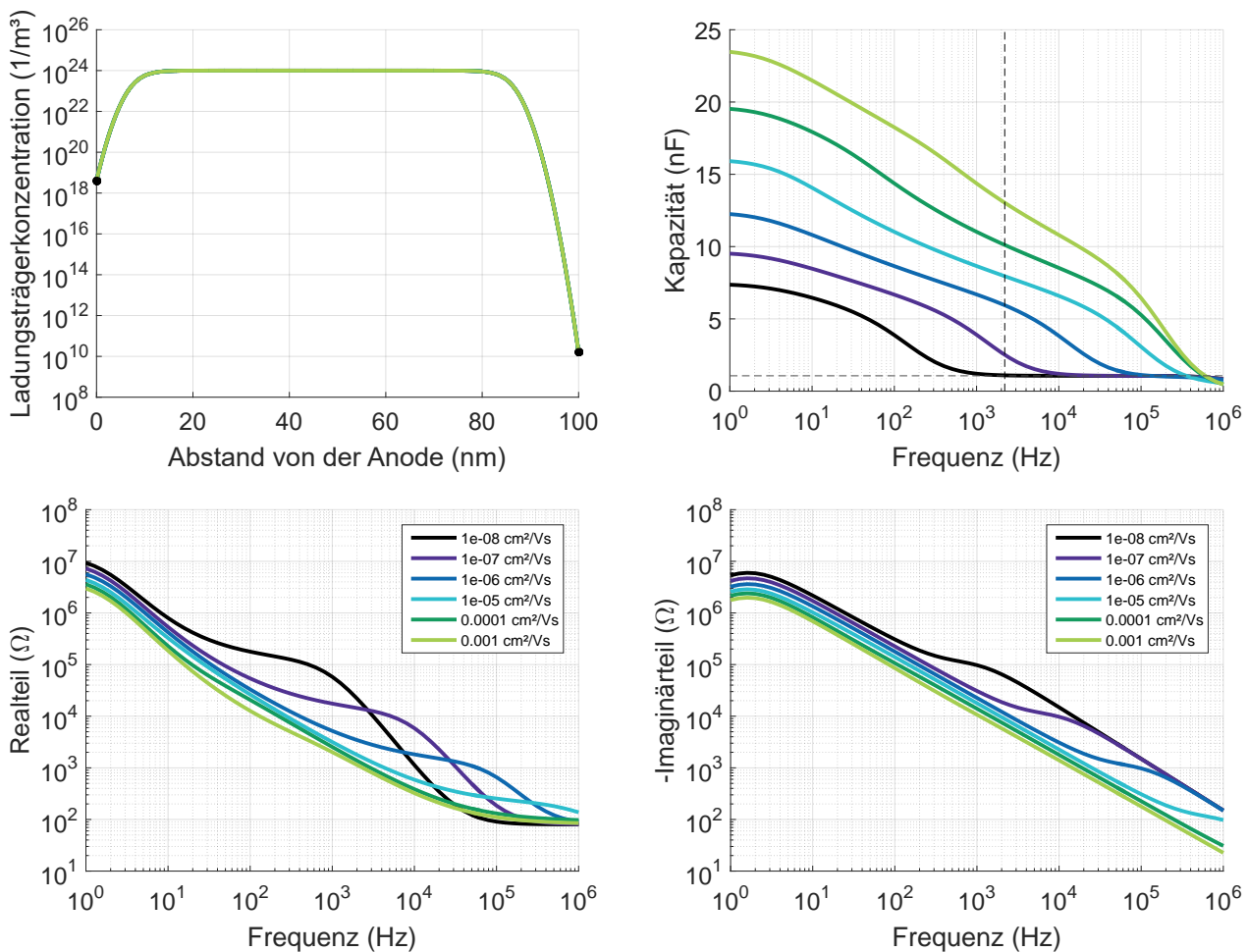


Abbildung 68: Variation der Lochbeweglichkeit μ mit Hilfe des Drift-Diffusions-Modells bei null Volt und der Parameter aus Tabelle 3. Die graue vertikale gestrichelte Linie innerhalb der Kapazität entspricht einer Frequenz von 2,2 kHz.

Kennlinie mit der Linie der geometrischen Kapazität erst knapp unter 1 MHz zusammen. Außerdem sind für die Kennlinien für Beweglichkeiten oberhalb von $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zwei ineinander verschmierte Plateaus zu erkennen: Das eine liegt jeweils bei 1 Hz, das andere wandert mit zunehmender Dotierung zu höheren Frequenzen. Dieses Simulationsergebnis verdeutlicht nochmal, dass die Kapazität des simulierten Bauteils stark von der Ladungsträgerbeweglichkeit μ abhängt. Dies weicht stark von dem Verhalten des Plattenkondensators ab. Die Leitfähigkeit der organischen Schicht ermöglicht daher eine zusätzliche Ladungsspeicherung im Bauteil, was als eine Umladung differentieller Kapazitäten in Abhängigkeit der Beweglichkeit μ interpretiert werden kann. In Anlehnung an Gleichung (56) hängt die Impedanz im Drift-Diffusions-Modell auch von der Ladungsträgerbeweglichkeit μ ab. Daher wird im Rahmen des Simulationsmodells auch die Kapazität des Bauteils von μ abhängen.

Im Realteil der Impedanz ist für Beweglichkeiten unterhalb von $0,0001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ein deutliches Plateau bei mittleren Frequenzen zu erkennen. Die Lage des Plateaus wandert mit ansteigender Beweglichkeit zu höheren Frequenzen und fällt vom Betrag her ab. Zusätzlich zu diesem Plateau bei mittleren Frequenzen sinkt der Wert des Realteils bei 1 Hz mit zunehmender Beweglichkeit leicht ab. Das Auftreten weiterer Plateaus bei mittleren Frequenzen sowie das Abwandern der Plateaus zu hohen Frequenzen wurde mit zunehmender Dotierung für beide Lochtransportmaterialien beobachtet. Dies lässt darauf zurückschließen, dass sich die Ladungsträgerbeweglichkeit mit zunehmender Dotierung verändert.

Auch im Imaginärteil der Impedanz erkennt man im Fall hoher Dotierung den deutlichen Einfluss der Lochbeweglichkeit. Neben dem Maximum bei etwa 1 Hz ist für die Lochbeweglichkeit von $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 1 kHz ein weiteres Plateau vorhanden. Mit steigender Beweglichkeit wandert die Position dieses zweiten Plateaus zu höheren Frequenzen. Eine Erhöhung der Beweglichkeit um eine Größenordnung hat dabei die Verschiebung des Plateaus um eine Größenordnung zur Folge. Für hohe Frequenzen fallen die simulierten Imaginärteile mit ω^{-1} ab. Da das Maximum im Imaginärteil der Impedanz mit der Ladezeit des Kondensators zusammenhängt, deutet die Verschiebung der Maxima bei hohen Frequenzen daraufhin, dass sich mit zunehmender Beweglichkeit die Dynamik des Ladevorgangs im Bauteil verändert. Dies korreliert mit der Beobachtung aus dem gemessenen und simulierten Realteil.

7.2.5 Parallelwiderstand

Niedrige Dotierung

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauteile ohne Aluminium-Kathode haben gezeigt, dass sich die Querleitfähigkeit der Lochtransportmaterialien mit Dotierung verändert. Innerhalb der Drift-Diffusions-Simulationen wird dieser Stromfluss durch einen parasitären Parallelwiderstand dargestellt (siehe Abbildung 21). Um den Einfluss der Querleitfähigkeit auf die Impedanzspektren bei null zu untersuchen wurden daher Variationen des Parallelwiderstandes durchgeführt. Die berechneten Kennlinien sind in Abbildung 69 gezeigt.

Der räumliche Verlauf der Ladungsträgerkonzentration ist komplett unabhängig von R_p . Für eine geringe Dotierung von 10^{22} 1/m^3 ist der Einfluss des Parallelwiderstandes auf die Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien sehr klein. Eine Erhöhung des Parallelwiderstandes führt nur zu einem kleinen Anstieg der Kapazität bei 1 Hz.

Im Realteil der Impedanz sinkt der Wert bei 1 Hz kontinuierlich ab und es bildet sich ein Plateau bei niedrigen Frequenzen. Dieses Plateau verbreitert sich und sinkt mit abnehmendem R_p ab. Alle Kennlini-

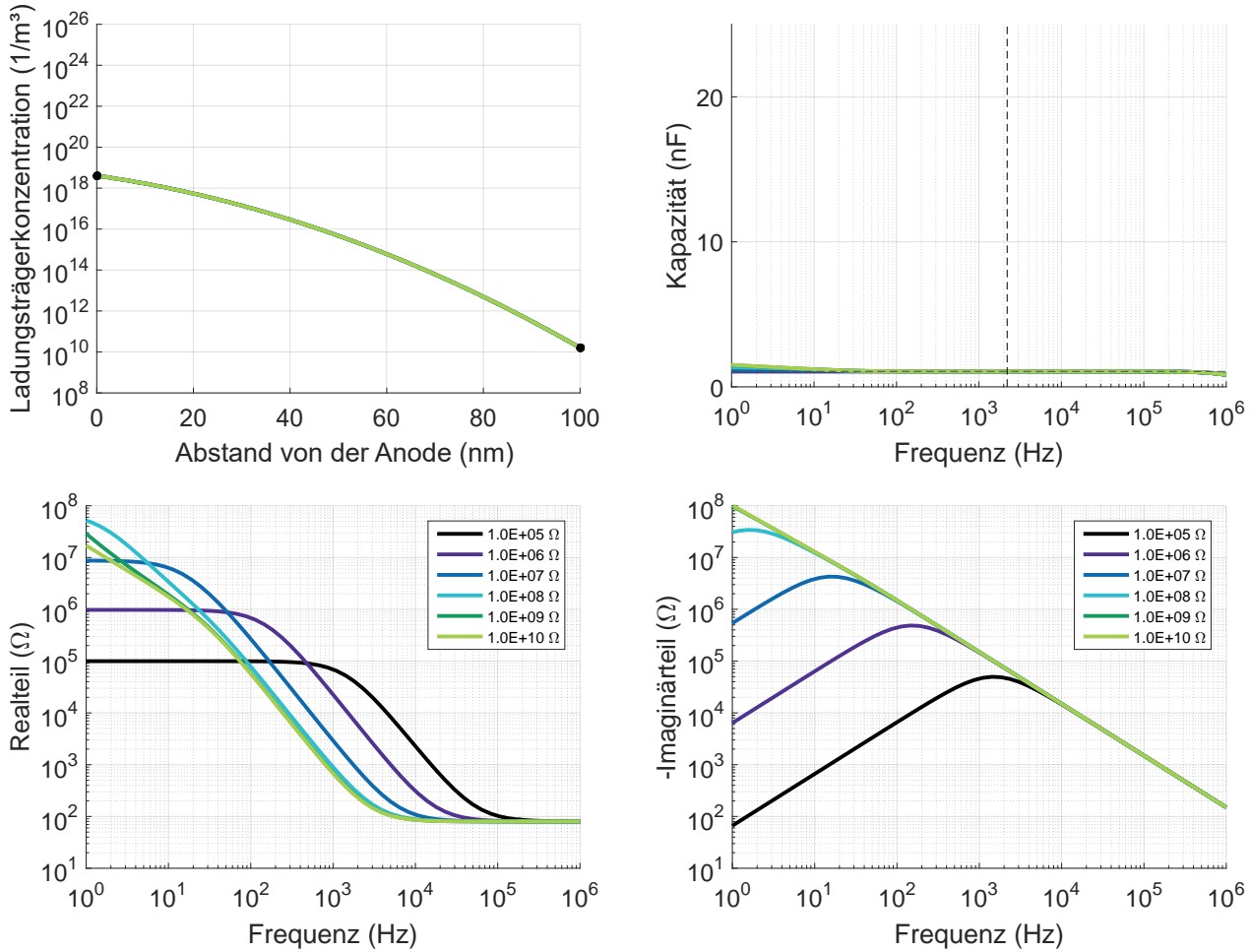


Abbildung 69: Variation des Parallelwiderstandes R_p mit Hilfe des Drift-Diffusions-Modells bei null Volt und der Parameter aus Tabelle 2. Die graue vertikale gestrichelte Linie innerhalb der Kapazität entspricht einer Frequenz von 2,2 kHz.

en sättigen für hohe Frequenzen auf den Wert des Serienwiderstandes R_s . Zwar wurde in den Messungen des Realteils bei null Volt auch ein Abfall des Plateaus bei niedrigen Frequenzen beobachtet. Insbesondere für niedrige Dotierungen traten jedoch deutlich mehr Plateaus auf, welche ineinander verwaschen sind. Dies lässt darauf zurückschließen, dass sich mit zunehmender Dotierung Bereiche im Bauteil formieren, welche unterschiedliche Leitfähigkeiten aufweisen. Der Parallelwiderstand R_p reicht nicht aus, um dies ausreichend abzubilden.

Für einen Wert von $10^{10} \Omega$ fällt der Imaginärteil der Impedanz über den gesamten dargestellten Frequenzbereich proportional zu ω^{-1} ab. Mit abnehmenden Parallelwiderstand wandert das Maximum zu höheren Frequenzen. Unterhalb des Maximums steigt der Imaginärteil mit ω^1 an, oberhalb des Maximums fällt er mit ω^{-1} ab. Der Wert des Maximums nimmt dabei mit abnehmenden Parallelwiderstand kontinuierlich ab. Zwar ist dieser Trend qualitativ im Einklang mit den gemessenen Imaginärteilen bei null Volt. In der Messung hat sich jedoch auch die Breite und Anzahl an sich gegenseitig überlagernden Maxima mit zunehmender Dotierung verändert. Quantitativ kann dieser Effekt daher nicht durch eine Variation von R_p beschrieben werden.

Hohe Dotierung

Die Simulationen für die Variation des Parallelwiderstandes R_p für eine höhere Dotierung von 10^{24} m^{-3} sind in Abbildung 70 gezeigt. Auch hier wird der räumliche Verlauf der Ladungsträgerkonzentration nicht durch die Variation von R_p beeinflusst.

In der Kapazität hingegen ist ein deutlicher Unterschied im Vergleich zu Abbildung 69 zu erkennen. Für einen Parallelwiderstand von $10^{10} \Omega$ fällt die Kapazität von 22 nF bei 1 Hz kontinuierlich zu hohen Frequenzen ab. Mit abnehmendem Parallelwiderstand bildet sich ein Plateau bei Frequenzen kleiner als 1 kHz aus, wodurch sich mit einem zusätzlichen Plateau bei 10 kHz eine Doppelplateau-Struktur bildet. Der Wert des Plateaus nimmt mit abnehmenden R_p ab, sodass bei einem Wert von $10^5 \Omega$ nur noch ein breites Plateau in der Kapazitäts-Frequenz-Kennlinie zu erkennen ist. Die Doppelplateau-Struktur wurde sowohl für HTM-B als auch für α -NPD mit zunehmender Dotierung beobachtet (vergleiche Abbildung 35 und 47). Jedoch hat sich in der Messung mit zunehmender Dotierung auch der Bereich bei höheren Frequenzen verändert. Die Simulationen lassen daher darauf schließen, dass sich neben der Querleitfähigkeit beziehungsweise R_p noch andere physikalische Parameter, wie die Beweglichkeit oder die Breite der Raumladungszonen, verändert. Für Werte von $10^{10} \Omega$ bis $10^8 \Omega$ fällt der Realteil der Impedanz mit

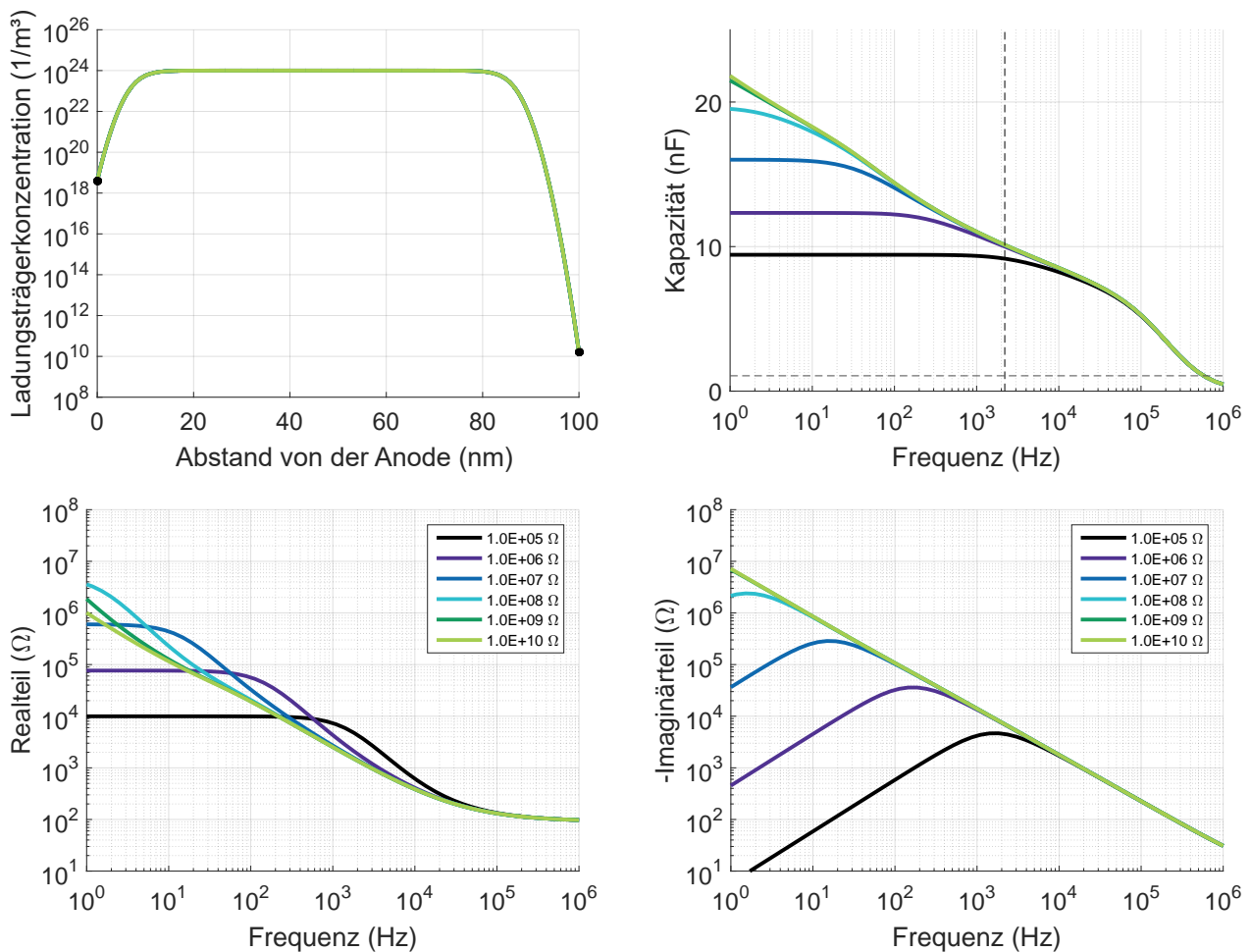


Abbildung 70: Variation des Parallelwiderstandes R_p mit Hilfe des Drift-Diffusions-Modells bei null Volt und der Parameter aus Tabelle 3. Die graue vertikale gestrichelte Linie innerhalb der Kapazität entspricht einer Frequenz von 2,2 kHz.

zunehmender Frequenz kontinuierlich ab und sättigt bei hohen Frequenzen auf $80\ \Omega$. Der Exponent der Frequenzabhängigkeit des Realteils verändert sich dabei über den gezeigten Bereich der Kreisfrequenz ω . Ab einem Wert von $10^7\ \Omega$ bildet sich ein klares Plateau aus, welches sich mit weiter abnehmendem R_p verbreitert und abfällt.

Der Imaginärteil dieser Parametervariation weist exakt dieselben Abhängigkeiten von R_p auf wie im Rahmen von Abbildung 69 diskutiert: Mit abnehmendem Wert des Parallelwiderstandes wandert das Maximum zu hohen Frequenzen und nimmt in seiner Amplitude kontinuierlich ab. Für jede Größenordnung um die der Parallelwiderstand R_p verringert wird, verschiebt sich die Position des Maximums um ebenfalls eine Größenordnung.

Sowohl für den Real- als auch für den Imaginärteil stimmen die simulierten Trends für abnehmenden R_p qualitativ mit den gemessenen Impedanzspektren bei null Volt überein.

7.2.6 Permittivität

Niedrige Dotierung

Die IR-Ellipsometrie Messungen von dotierten und undotierten HTM-B und α -NPD haben gezeigt, dass die p-Dotierung einen vernachlässigbaren Einfluss auf den Wert der dielektrischen Permittivität hat, welche aus dem statischen Wert der dielektrischen Funktion für kleine Frequenzen extrapoliert wurde. Um den Einfluss der Permittivität auf die Impedanzspektren dennoch darzustellen, wurde eine Parametervariation für ϵ durchgeführt. Die Ergebnisse für eine Dotierung von $10^{22}\ \text{m}^{-3}$ sind in Abbildung 71 gezeigt. An dieser Stelle soll nochmal daraufhin gewiesen werden, dass typische Werte für die Permittivität organischer Materialien den Wert 3 betragen [Man+14; Küh+16b]. Die im Rahmen der Parametervariation gewählten Werte stellen daher Extremwerte dar.

Da die Ladungsträgerkonzentration $p(x)$ über die Poisson Gleichung (siehe Gleichung (28)) über den Faktor $\frac{e}{\epsilon\epsilon_0}$ mit der Ableitung des elektrischen Feldes verbunden ist, hat die Variation der Permittivität einen unmittelbaren Einfluss auf den Verlauf von $p(x)$. Mit zunehmenden Wert von ϵ erhöht sich der Wert der Ladungsträgerkonzentration über die gesamte Schichtdicke, außerdem nimmt die Krümmung zu.

Die Kapazität-FrequenzKennlinien nehmen mit zunehmenden Wert für die Permittivität ϵ ebenfalls zu. Alle berechneten Kennlinien fallen bei einer Frequenz von 1 Hz leicht ab. Ab einer Frequenz von 100 kHz fallen die Kennlinien erneut ab und schneiden sich bei 1 MHz.

Der Realteil der Impedanz für eine Permittivität von 2 fällt für zunehmende Frequenz ab. Der Abfall zeigt hierbei keine klare Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω , das Frequenzverhalten verändert sich. Mit zunehmenden Wert der Permittivität ϵ verschieben sich die berechneten Kennlinien für den Realteil der Impedanz zu geringeren Frequenzen. Alle Kennlinien sättigen sich für hohe Frequenzen bei einem Plateau von $80\ \Omega$. Was deutlich wird ist, dass sich für eine zunehmende Permittivität keine neuen Plateaus im Realteil bilden. Dies ist im Widerspruch zu der gemessenen Dotierabhängigkeit des Realteils.

Die Kennlinie für eine Permittivität von 2 weist ein Maximum bei etwa 3 Hz aus und fällt für hohe Frequenzen monoton mit ω^{-1} ab. Mit zunehmendem Wert der Permittivität verschieben sich die berechneten Kennlinien zu kleineren Frequenzen. Für eine Permittivität von 20 fällt der berechnete Imaginärteil beispielsweise über den gesamten Frequenzbereich proportional zu ω^{-1} ab. Auch die simulierten Imaginärteile sind nicht im Einklang mit der Messung.

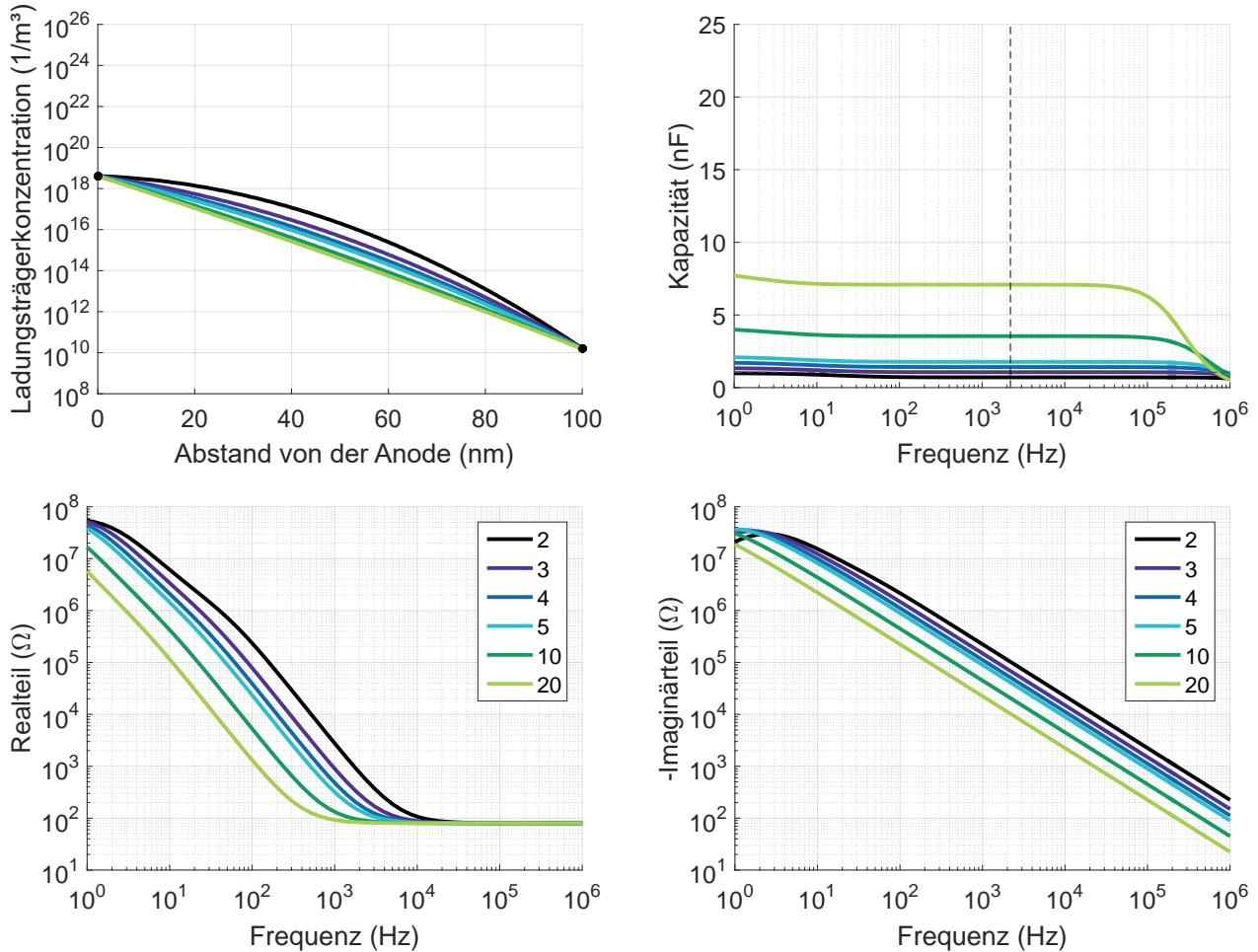


Abbildung 71: Variation der Permittivität ϵ mit Hilfe des Drift-Diffusions-Modells bei null Volt und der Parameter aus Tabelle 2. Die graue vertikale gestrichelte Linie innerhalb der Kapazität entspricht einer Frequenz von 2,2 kHz.

Hohe Dotierung

Die berechneten Kennlinien für eine höhere Dotierung von $10^{24} 1/m^3$ sind in Abbildung 72 gezeigt. Durch die höhere Anzahl an ionisierten Akzeptormolekülen N_A sättigt die Ladungsträgerkonzentration im Inneren des Bauteils auf den höheren Wert von $10^{24} 1/m^3$. Dadurch entstehen an den Kontakten wesentlich größere Gradienten und die Ladungsträgerkonzentration steigt um mehrere Größenordnungen an. Auch bei der höheren Konzentration ist der Trend ähnlich wie bei den niedrigeren Dotierkonzentrationen: Mit zunehmender Permittivität sinkt die Krümmung, d.h. für kleinere Permittivitäten steigt die Ladungsträgerkonzentration weniger stark an als für größere Werte von ϵ .

In den Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien erkennt man, dass die Kennlinien mit zunehmender Permittivität ansteigen und bei niedrigen Frequenzen auseinander fächern. Für eine Permittivität von 2 beträgt die Kapazität bei 1 Hz beispielsweise 15 nF, wohingegen die Kapazität für eine Permittivität von 20 bereits mehr als 45 nF beträgt. Der Vergleich dieser Werte zeigt, dass die Kapazität nicht rein linear mit ϵ skaliert. Mit zunehmender Frequenz weist die Kapazitäts-Frequenz-Kennlinie ein doppelstufiges Verhalten auf, bei hohen Frequenzen laufen alle berechneten Kennlinien zusammen. Zwar wiesen die gemessenen Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien auch ein doppelstufiges Verhalten auf. Der höchste gemessene Wert lag

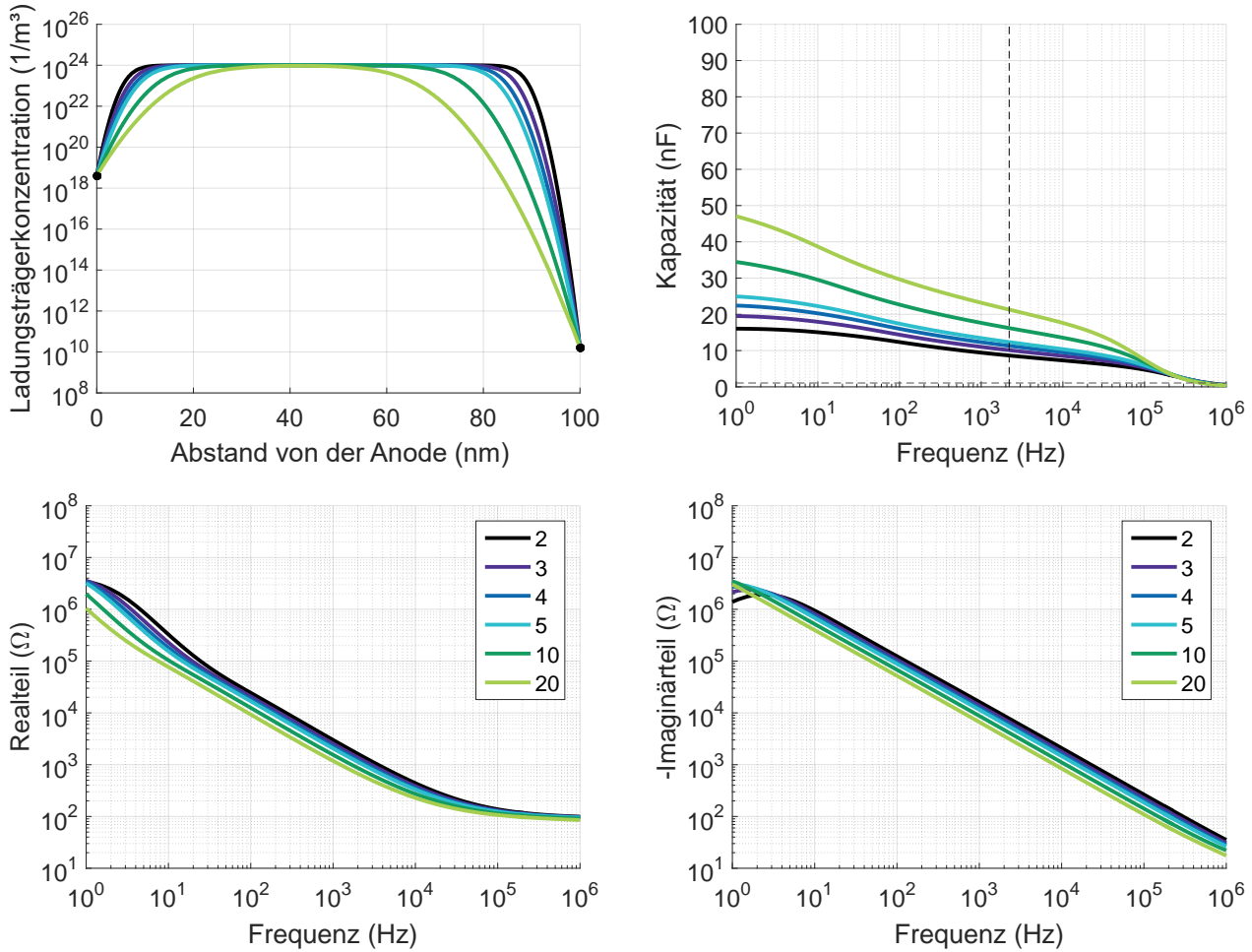


Abbildung 72: Variation der Permittivität ϵ mit Hilfe des Drift-Diffusions-Modells bei null Volt und der Parameter aus Tabelle 3. Die graue vertikale gestrichelte Linie innerhalb der Kapazität entspricht einer Frequenz von 2,2 kHz.

jedoch bei knapp 15 nF für Bauteile mit α -NPD und einer Dotierung von 8 %. Die hier simulierten Kapazitäten sind daher im Vergleich zur Messung deutlich größer.

Die berechneten Kennlinien für den Realteil der Impedanz liegen alle sehr dicht beieinander. Für ansteigende Permittivitäten verschieben sich die Realteile zu niedrigeren Frequenzen. Für die Permittivität von 2 weist der Realteil bei 1 Hz beispielsweise ein Plateau auf, welches für eine Permittivität von 20 nicht mehr innerhalb des betrachteten Frequenzbereiches zu erkennen ist. Dafür ist ein Auffächern der Realteile bei kleinen Frequenzen zu erkennen. Für ansteigende Frequenzen fallen alle Realteile ab und sättigen bei hohen Frequenzen auf den Wert von 80Ω . Auch für hohe Dotierungen kann eine Zunahme der Permittivität die Dotierabhängigkeit der gemessenen Realteile bei null Volt qualitativ nicht beschreiben.

Auch die berechneten Imaginärteile verschieben sich mit ansteigender Permittivität zu niedrigeren Frequenzen. Im Vergleich zu anderen Parametervariationen ist die Verschiebung aber sehr klein. Für eine Permittivität von 2 ist ein Maximum bei etwa 3 Hz zu erkennen, welches mit ansteigender Permittivität aus dem Frequenzbereich heraus wandert. Alle berechneten Kennlinien fallen für hohe Frequenzen proportional zu ω^{-1} ab.

7.2.7 Fazit aus den Parametervariationen

Die vorangegangenen Parametervariationen haben den Einfluss der Simulationsparameter auf die Ladungsträgerkonzentration $p(x)$, die Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien sowie den Real- und Imaginärteil bei null Volt gezeigt. Aus den Parametervariationen wurde deutlich, dass die Parameter unterschiedliche Einflüsse haben.

So werden beispielsweise die Werte der Ladungsträgerkonzentration an den Elektroden nur durch die Werte der Barrieren verändert, wohingegen die Krümmung durch die Anzahl an ionisierten Ladungsträgern N_A sowie die Permittivität ϵ bestimmt wird. Der Sättigungswert von $p(x)$ wird dabei maßgeblich durch N_A bestimmt.

Bei der Kapazität wird deutlich, dass die Anzahl der ionisierten Akzeptormoleküle N_A sowie die Permittivität ϵ die Kapazität skalieren, jedoch nicht ihre Frequenzabhängigkeit maßgeblich bestimmen. Die Frequenzabhängigkeit und damit verbunden die Anzahl an Plateaus in den Kapazitäts-Spannungskennlinien wird beispielsweise durch die Barrieren Δ_{ITO} und Δ_{Al} , die Lochbeweglichkeit μ sowie den Parallelwiderstand R_p beeinflusst. Dabei unterscheidet sich der Einfluss der einzelnen Parameter. Ein sinkender Wert für R_p sorgt z. B. dafür, dass ein Plateau bei niedrigen Frequenzen verschwindet, der Anstieg der Lochbeweglichkeit μ hingegen verbreitert und erhöht die Kapazitäts-Frequenz-Spektren. Eine Verringerung der Barriere Δ_{Al} führt zu einem diskontinuierlichen Anstieg in der Kapazität verbunden mit einer Änderung in der Frequenzabhängigkeit, einen ähnlichen Einfluss hat die Verringerung der Barriere Δ_{ITO} am ITO Kontakt.

Der Realteil der Impedanz bei null Volt wird von allen Parametern beeinflusst, wobei der Einfluss der verschiedenen Parameter deutlich variiert. So nimmt die Anzahl an Plateaus beispielsweise mit einer Erhöhung von N_A , sowie einer Verringerung der Barriere Δ_{Al} und einer Erhöhung der Lochbeweglichkeit μ zu. Besonders markant ist hierbei, dass die Erhöhung der Lochbeweglichkeit μ nur zu dem Auftreten eines Plateaus bei mittleren und hohen Frequenzen führt. Eine Verringerung der Querleitfähigkeit, welche durch den parasitären Parallelwiderstand R_p realisiert wird, führt sowohl zu einer Verbreiterung als auch zu einem Abfall eines klar erkennbaren Plateaus bei niedrigen Frequenzen.

Der Imaginärteil hingegen wird von manchen Parametern kaum beeinflusst. So hat beispielsweise die Variation der Barriere am Frontkontakt Δ_{ITO} einen kaum erkennbaren Einfluss auf den Imaginärteil. Eine Verringerung von R_p und eine Verringerung der Barriere Δ_{Al} führen hingegen zu einer Verschiebung des klar erkennbaren Maximums zu höheren Frequenzen, sowie zu einer Abnahme des Imaginärteils. Eine Zunahme der ionisierten Akzeptormoleküle N_A hingegen führt lediglich zu einer Abnahme des Imaginärteils.

Der Vergleich zeigt, dass sich bestimmte Muster innerhalb der Parametervariationen zwar wiederholen. Die spezifischen Veränderungen der einzelnen Spektren unterscheiden sich jedoch für die verschiedenen Parameter. Daher werden im nächsten Schritt die gemessenen Impedanzspektren mit dem Modell bei null Volt angepasst. Die Entwicklung der erhaltenen Parameter bei variierender Dotierung wird diskutiert.

7.3 Anpassung der Impedanzspektren

Die Anpassung der gemessenen Impedanzspektren bei null Volt wurde mit Hilfe der Software Matlab durchgeführt. Hierfür wurde für jede Frequenz, bei der eine Messung durchgeführt wurde, ein Wert für den Real- bzw. Imaginärteil der Impedanz berechnet. Um die optimalen Parameter zu finden, welche die

Messung am besten beschreiben, wurde der Abstand zwischen Messung und Simulation mit Hilfe der Optimierungsfunktion *fminsearch* minimiert. Mit Hilfe dieser Funktion wurde das Minimum der Summe der Fehlerquadrate aus Messung und Simulation

$$\text{Residuum}(N_A, \Delta_{\text{ITO}}, \Delta_{\text{Al}}, \mu, R_p) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [(C_{\text{Mess}} - C_{\text{Sim}})^2 + (\log_{10}(\Re_{\text{Mess}}) - \log_{10}(\Re_{\text{Sim}}))^2 + (\log_{10}(\Im_{\text{Mess}}) - \log_{10}(\Im_{\text{Sim}}))^2] \quad (65)$$

unter Variation der Anzahl der ionisierten Akzeptormoleküle N_A , der Barrieren an den Elektroden Δ_{Al} und Δ_{ITO} , der Lochbeweglichkeit μ sowie des Parallelwiderstandes R_p minimiert. Der Index i beschreibt hier die gemessenen Frequenzen, N beschreibt die maximale Anzahl der Messpunkte.

Da die IR-Ellipsometrie-Messungen für p-dotiertes und undotiertes HTM-B und α -NPD marginale Veränderungen der Permittivität zur Folge hatten, wird für HTM-B eine dielektrische Permittivität von 2,8 und für α -NPD ein Wert von 3,0 angenommen. Für die restlichen fünf Parameter müssen Startwerte angegeben werden. Mit Hilfe dieser Startwerte wird ein erster Wert für Gleichung (65) berechnet. Durch eine systematische Variation der fünf Anpassungsparameter wird dann das Minimum ermittelt. Der Algorithmus basiert auf dem Nelder-Mead-Verfahren und ist in [Lag+98] detailliert beschrieben. Eine Besonderheit des Algorithmus ist, dass er nicht den Gradienten der Funktion berechnet und anhand dessen das Minimum findet, sondern ein 5-dimensionales Polygon verwendet. Ein großer Vorteil ist, dass der Algorithmus robuster als Gradienten-basierte Minimierungsalgorithmen ist, da diese leichter zu unphysikalischen Lösungen (bspw. negative Werte für Beweglichkeiten) konvergieren und eine deutlich längere Rechenzeit aufweisen. Im Rahmen von nichtlinearen Optimierungsproblemen stellt die Identifikation des globalen Minimums jedoch das zentrale Kernproblem dar. In der vorgestellten Anpassung wurden daher für jede p-Dotierung mehrere Optimierungen mit variierenden Startwerten durchgeführt, um den Einfluss unterschiedlicher Startwerte zu minimieren.

Da sich die gemessenen Real- und Imaginärteile über mehrere Größenordnungen verändern und um mehrere Größenordnungen größer sind als die gemessenen Kapazitäten, wurde bei der Anpassung die Differenz aus dem Logarithmus der Real- und Imaginärteile betrachtet. Dadurch konnte eine zu den Kapazitäten vergleichbare Gewichtung sichergestellt werden.

7.4 HTM-B

Im Folgenden werden die Ergebnisse für die Anpassung der gemessenen Impedanzspektren bei null Volt für die Bauteile mit HTM-B vorgestellt und diskutiert. Die dazugehörigen Anpassungsparameter sind in Abbildung 79 gezeigt. Die Dotierabhängigkeit der Anpassungsparameter wird im Rahmen von Abschnitt 7.7 diskutiert.

7.4.1 Real- und Imaginärteil

Die p-Dotierungen von 0 % bis 2 % sind jeweils in der oberen Reihe von Abbildung 73 gezeigt, wobei die Kreise die Messungen darstellen. Für den Realteil des undotierten HTM-B ist eine deutliche Abweichung bei niedrigen Frequenzen zu erkennen. Für die Dotierungen ab 0,1 % stimmen Messung und Simulation sehr gut überein. Diese sehr gute Übereinstimmung ist auch für weiter ansteigende Dotierungen gegeben.

Die Entstehung von weiteren Plateaus im Realteil für Dotierungen von 0,4 % bis 2 % sowie der Abfall und die Verbreiterung des Plateaus bei niedrigen Frequenzen wird durch das Modell korrekt beschrieben. Für die höchste Dotierung von 20 % verläuft der Realteil über den gesamten Frequenzbereich annähernd konstant und ist fast identisch mit dem Wert des Serienwiderstandes R_s , welcher mit $80\ \Omega$ angenommen wurde und den Wert der Realteile bei hohen Frequenzen bestimmt.

Die Anpassung des Imaginärteils ist in Abbildung 74 gezeigt. Für geringe Dotierungen bis 0,3 % konnte der Imaginärteil sehr gut angepasst werden. So wird beispielsweise der Abfall des Imaginärteils unterhalb von 1 kHz sehr gut durch das theoretische Modell beschrieben. Für weiter ansteigende Dotierkonzentrationen bis 2 % kann auch das weitere Absinken des Imaginärteils sowie die Verschiebung des Maximums zu höheren Frequenzen sehr gut beschrieben werden. Bei einer Dotierung von 1 % wird das Maximum bei etwa 10 Hz im Imaginärteil durch die Simulation leicht überschätzt, der weitere Verlauf der Messung bei höheren Frequenzen ist wieder in sehr guter Übereinstimmung. Auch für Dotierungen oberhalb von 2 % wird die Messung sehr gut durch das theoretische Modell beschrieben. Lediglich bei sehr hohen Dotierungen von 13 % und 20 % sind bei hohen Frequenzen leichte Abweichungen zwischen Simulation

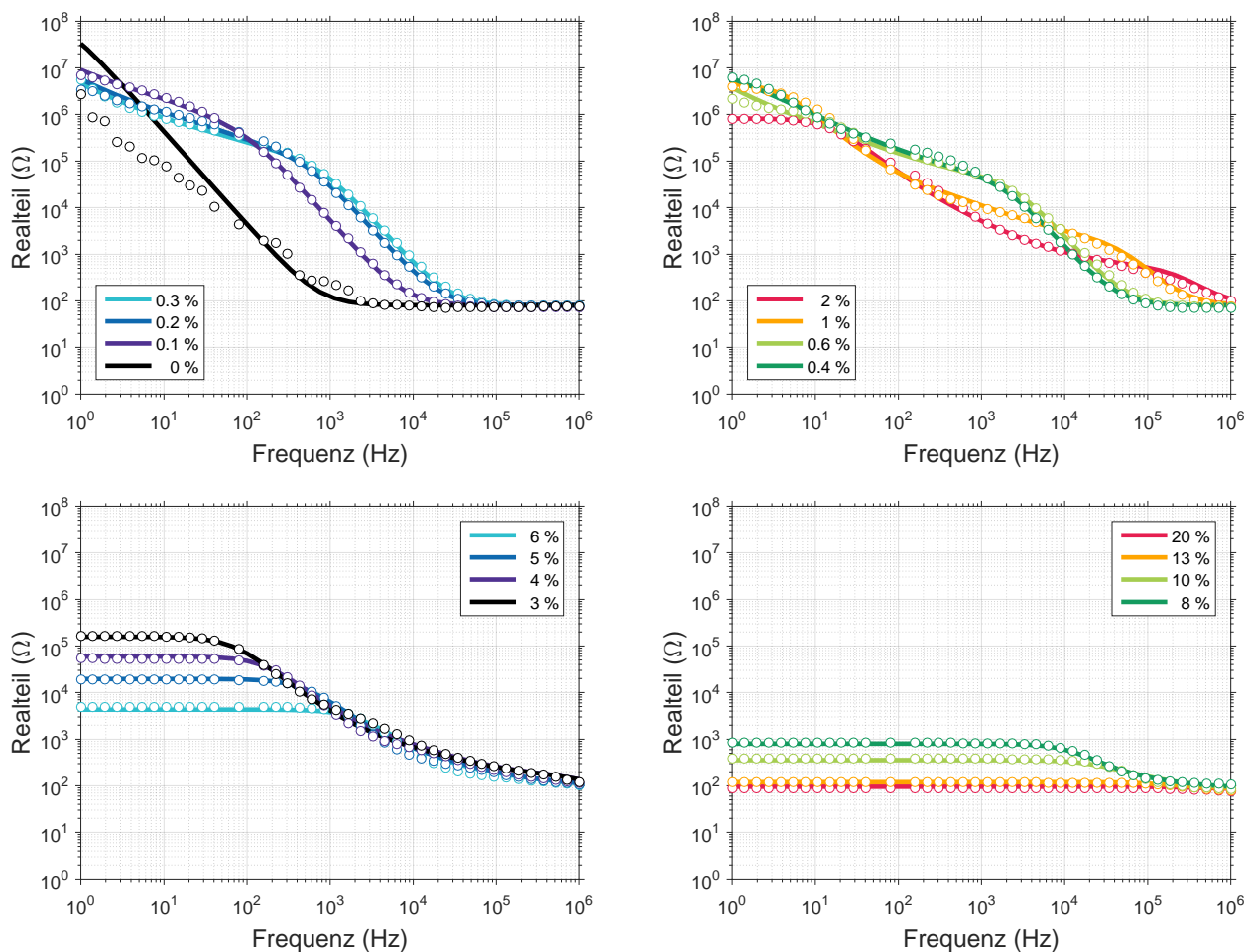


Abbildung 73: Anpassung der gemessenen Realteile der Bauteile mit HTM-B bei null Volt aus Abbildung 34 und Abbildung 36. Die Kreise repräsentieren die Messung, die Linien stellen die berechneten Kennlinien aus den Ergebnissen der Anpassung dar. In der oberen Reihe sind die niedrigen Dotierkonzentrationen (0 % bis 2 %) gezeigt, in der unteren Reihe die höheren Dotierungen (3 % bis 20 %).

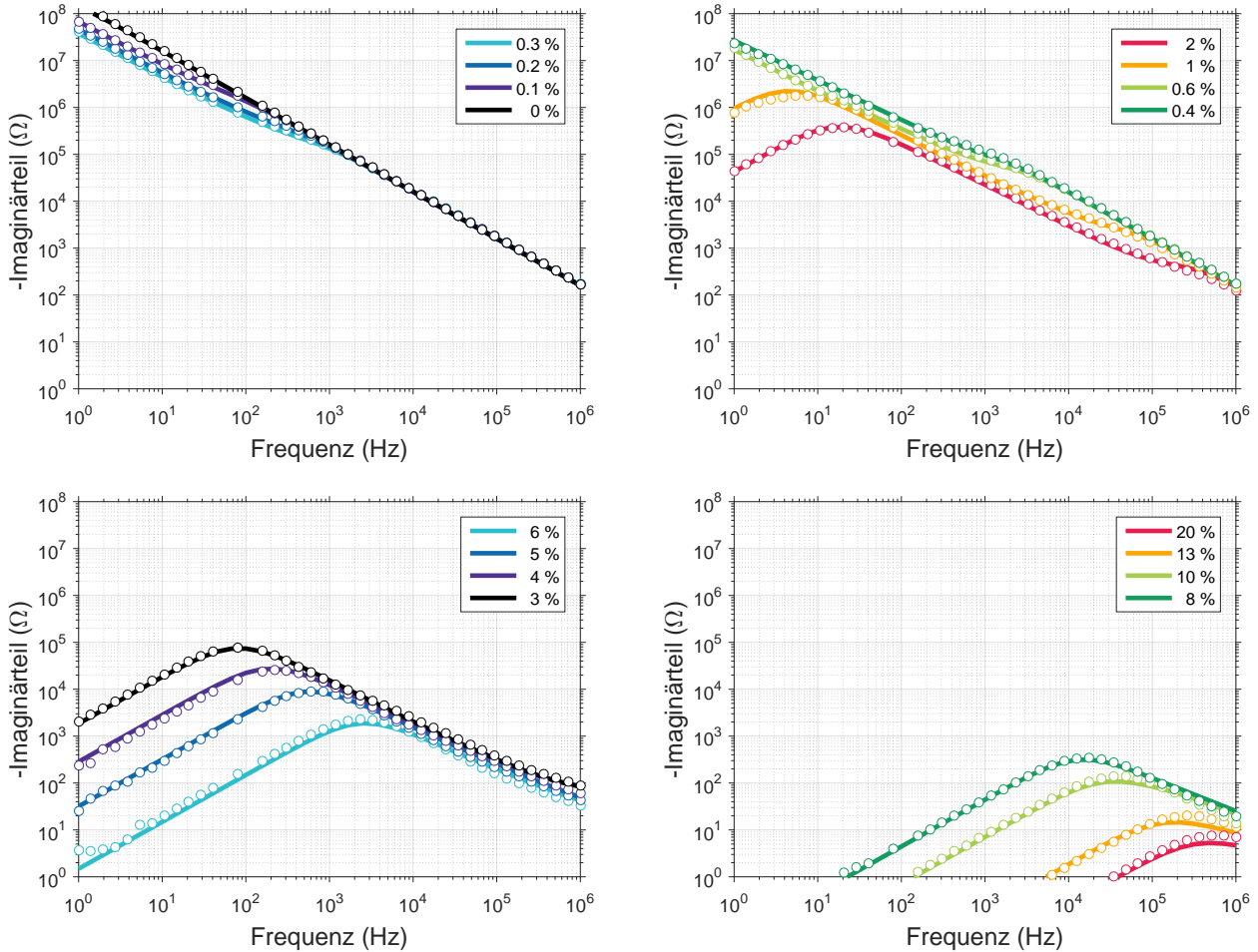


Abbildung 74: Anpassung der gemessenen Imaginärteile der Bauteile mit HTM-B bei null Volt aus Abbildung 34 und Abbildung 36. Die Kreise markieren die Messung, die Linien stellen die berechneten Kennlinien aus den Ergebnissen der Anpassung dar. In der oberen Reihe sind die niedrigen Dotierkonzentrationen (0 % bis 2 %) gezeigt, in der unteren Reihe die höheren Dotierungen (3 % bis 20 %).

und Messung zu erkennen: Hier liegt das simulierte Maximum zwischen 100 kHz und 1 MHz unterhalb der gemessenen Werte.

7.4.2 Kapazität bei null Volt

Die aus dem Real- und Imaginärteil resultierenden Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien bei null Volt sind für die unterschiedlichen Dotierkonzentrationen in Abbildung 75 dargestellt. An dieser Stelle soll explizit darauf hingewiesen werden, dass die y-Skalen der Real- und Imaginärteile logarithmisch gewählt sind, wohingegen die y-Skala der Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien linear gewählt ist und einen wesentlich kleineren Wertebereich abdeckt. Abweichungen zwischen Messung und Simulation sehen daher gegebenenfalls größer aus, sind quantitativ jedoch deutlich geringer als bei Real- und Imaginärteil.

Das sich für niedrige Dotierung bildende Plateau der Kapazität bei niedrigen Frequenzen kann sehr gut mit Hilfe des theoretischen Modelles beschrieben werden. Bei einer Dotierung von 0,3 % ist jedoch eine kleine Abweichung bei 1 Hz zu erkennen, hier liegt die simulierte Kapazität oberhalb der Messung. Auch der Trend der weiter ansteigenden Kapazität für Dotierungen bis 2 % kann gut mit Hilfe des Modells

wiedergegeben werden, jedoch gibt es leichte Abweichungen in der Frequenzabhängigkeit der Kapazität. So kann beispielsweise der stufenartige Verlauf der gemessenen Kapazität für Dotierungen von 1 % und 2 % nicht vollständig wiedergegeben werden. Der stufenartige Verlauf kann durch die Bildung von Raumladungszonen mit zunehmender Dotierung an den Kontakten hervorgerufen werden. Insbesondere bei 10 Hz und 1 kHz liegt die berechnete Kapazität deutlich über dem gemessenen Wert. Da für eine p-Dotierung von 1 % eine Überschätzung des gemessenen Imaginärteils mit Hilfe der Simulation festgestellt wurde, ist die Abweichung der Kapazität im Einklang mit dieser Beobachtung. Für weiter zunehmende p-Dotierungen oberhalb von 2 % kann das theoretische Modell die Zu- und Abnahme der Kapazität gut beschreiben. Auch hier weicht das theoretische Modell jedoch in Teilen von der Messung ab. So wird beispielsweise der Abfall der Kapazität zu hohen Frequenzen für Dotierungen zwischen 4 % und 6 % nicht vollständig durch die Simulation beschrieben. Für alle drei Dotierkonzentrationen liegt die Simulation zwischen 1 kHz und 100 kHz unterhalb der Messung. In diesem Frequenzbereich besitzen schon kleine Schwankungen der Anpassungsparameter einen großen Einfluss auf die simulierte Kapazität. Da in dem hier verwendeten Modell weder Grenzflächeneffekte, wie die Bildung von Grenzflä-

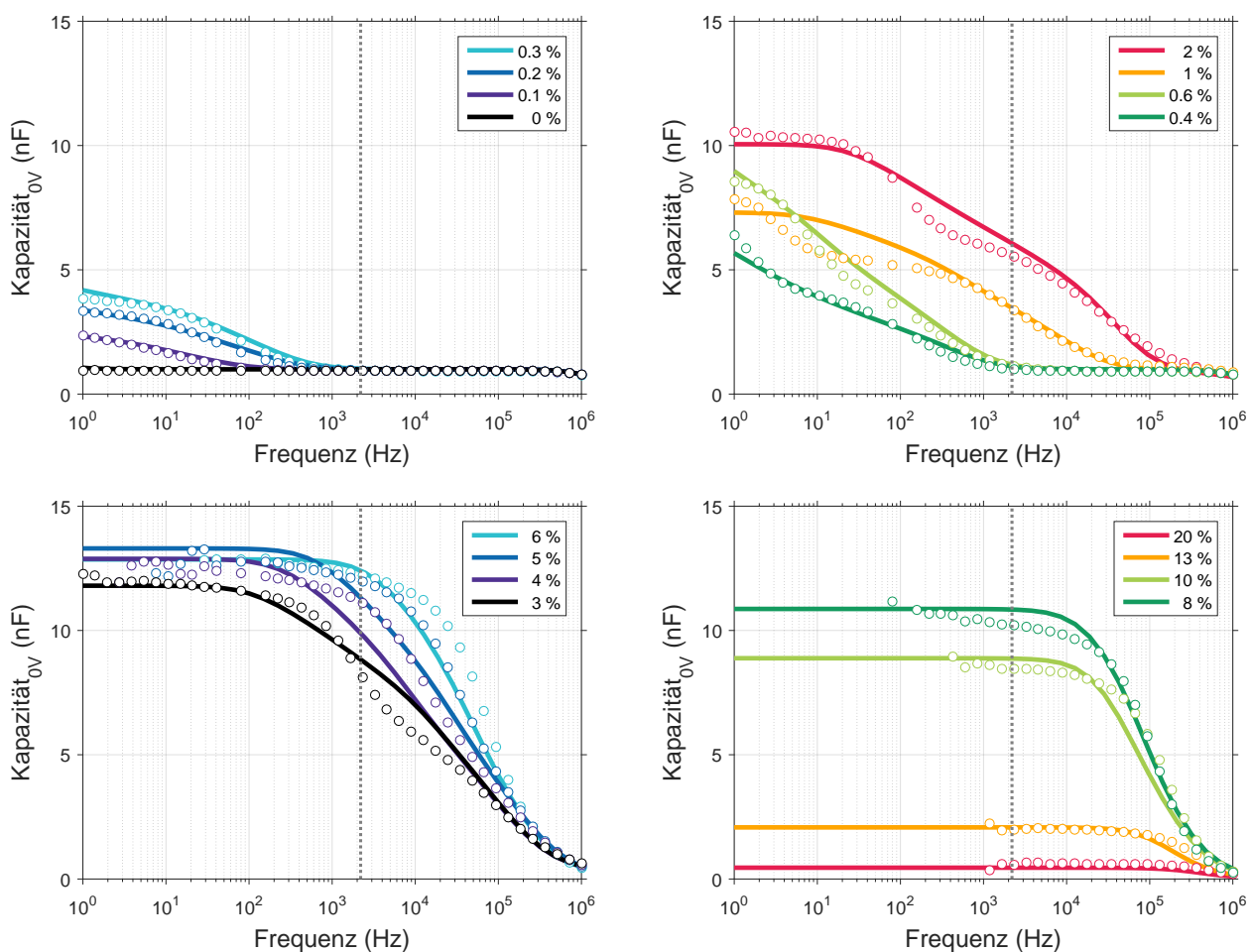


Abbildung 75: Anpassung der gemessenen Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien der Bauteile mit HTM-B bei null Volt aus Abbildung 35 und Abbildung 37. Die Kreise markieren die Messung, die Linien stellen die berechneten Kennlinien aus den Ergebnissen der Anpassung dar. In der oberen Reihe sind die niedrigen Dotierkonzentrationen (0 % bis 2 %) gezeigt, in der unteren Reihe die höheren Dotierungen (3 % bis 20 %).

chendipolen, noch feldabhängige Beweglichkeiten berücksichtigt wurden, können diese physikalischen Effekte ebenfalls einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Kapazität haben. Abweichungen in der Kapazität können daher durch nicht mitberücksichtigte physikalische Effekte hervorgerufen werden. Außerdem kann es in einzelnen Fällen vorkommen, dass der Optimierungsalgorithmus nicht das globale Minimum von Gleichung (65) bestimmt.

Da die gemessenen Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien für hohe Dotierungen ein sehr starkes Rauschen bei niedrigen Frequenzen aufgewiesen haben, wurden diese Messwerte in der Anpassung nicht mitberücksichtigt und sind daher auch nicht in Abbildung 75 dargestellt. Für Dotierungen ab 8 % ist die Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation im Vergleich zu kleineren Dotierungen wieder besser. Aufgrund des zunehmenden Rauschens reduziert sich die Anzahl an verwendbaren Messwerten weiter.

7.5 α -NPD

Im Folgenden Abschnitt wird die Anpassung der gemessenen Impedanzspektren bei null Volt für die Bauteile mit α -NPD vorgestellt. Die dazugehörigen Anpassungsparameter sind in Abbildung 79 gezeigt. Die Dotierabhängigkeit der Anpassungsparameter wird im Rahmen von Abschnitt 7.7 diskutiert.

7.5.1 Real- und Imaginärteil

Der Abfall des Realteils der Bauteile mit dem undotierten α -NPD wird durch das theoretische Modell steiler beschrieben, als es in der Messung ersichtlich ist. Sobald eine geringe Dotierung vorhanden ist, bildet sich ein Plateau zwischen 1 kHz und 10 kHz, welches mit zunehmender Dotierung abfällt. Dieses Verhalten wird durch das theoretische Modell korrekt beschrieben, jedoch liegen die berechneten Kennlinien unterhalb der Messung und die Messungen verlaufen flacher. Für weiter ansteigende Dotierkonzentrationen wandert das beschriebene Plateau zu höheren Frequenzen und nimmt ab. Gleichzeitig bilden sich bei kleineren Frequenzen weitere Plateaus, die Anzahl an Plateaus nimmt zu. Der dadurch geschwungene Verlauf kann qualitativ beschrieben werden, jedoch gibt es quantitative Abweichungen. So verläuft die simulierte Kennlinie des Realteils für eine Dotierung von 0,4 % beispielsweise für Frequenzen von 1 Hz unterhalb der Messung und zwischen 100 Hz und 1 kHz oberhalb der gemessenen Werte. Für eine Dotierung von 1 % hingegen verläuft die Messung zwischen 100 Hz und 1 kHz oberhalb der berechneten Kennlinie. Die geschwungene Form aufgrund der entstehenden Plateaus kann nicht vollständig wiedergegeben werden. Ab einer Dotierung von 2 % gibt es wieder eine bessere Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation, es gibt nur bei mittleren Frequenzen leichte Abweichungen in welchen die Simulation oberhalb der Messung verläuft. Für weiter steigende Dotierungen verbessert sich die Übereinstimmung von Messung und Simulation weiter. Der Abfall des Realteils sowie die Verbreiterung des Plateaus bei niedrigen Frequenzen wird durch das theoretische Modell in sehr guter Übereinstimmung mit der Messung wiedergegeben. Der Abfall des Plateaus im Realteil bei niedrigen Frequenzen entspricht einer Zunahme der Leitfähigkeit des organischen Materials. Dies ist im Einklang mit dem ohmschen Verhalten für hohe Dotierkonzentrationen in den Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauteile mit α -NPD aus Abbildung 43.

Die gemessenen und theoretisch angepassten Imaginärteile sind in Abbildung 77 gezeigt. Hier ist die quantitative Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation für alle Dotierkonzentrationen sehr gut. Sowohl die Veränderung der Frequenzabhängigkeit bei niedrigen Frequenzen und niedrigen Dotie-

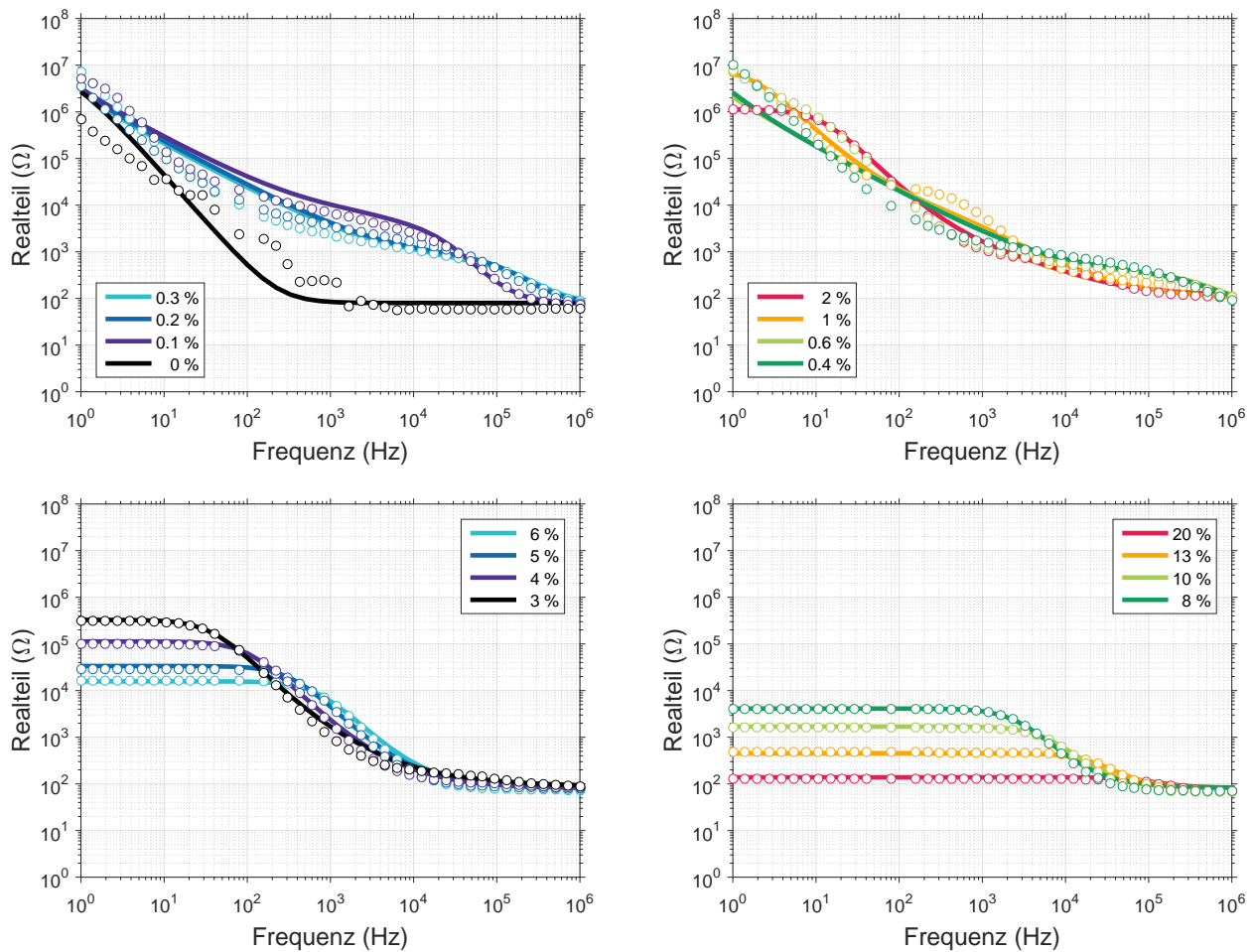


Abbildung 76: Anpassung der gemessenen Realteile der Bauteile mit α -NPD bei null Volt aus Abbildung 46 und Abbildung 48. Die Kreise markieren die Messung, die Linien stellen die berechneten Kennlinien aus den Ergebnissen der Anpassung dar. In der oberen Reihe sind die niedrigen Dotierkonzentrationen (0 % bis 2 %) gezeigt, in der unteren Reihe die höheren Dotierungen (3 % bis 20 %).

rungen als auch die Verschiebung des Maximums zu höheren Frequenzen bei höheren Dotierungen wird qualitativ und quantitativ sehr gut beschrieben.

7.5.2 Kapazität bei null Volt

Die gemessenen Kapazitäts Frequenz Kennlinien der Bauteile mit α -NPD bei null Volt sind in Abbildung 78 für die unterschiedlichen Dotierkonzentrationen miteinander verglichen.

Das mit zunehmender Dotierung ansteigende Plateau in den Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien kann mit dem theoretischen Modell korrekt beschrieben werden. Bei Frequenzen um 1 Hz sind jedoch Abweichungen zwischen Messung und Simulation erkennbar, das theoretische Modell liegt oberhalb der gemessenen Werte und auch der Abfall der Kapazität zu hohen Frequenzen ist steiler als gemessen. Ähnlich wie bei dem Vergleich von Messung und Simulation für die Bauteile mit HTM-B ist die Abweichung zwischen Messung und Simulation für die mittleren Dotierkonzentrationen zwischen 0,6 % und 1 % am größten. Hier wurde in der Messung ein stufenartiger Verlauf der Kapazität in Abhängigkeit der Frequenz festgestellt, welcher durch das theoretische Modell nicht vollständig wiedergegeben werden kann. Ab einer

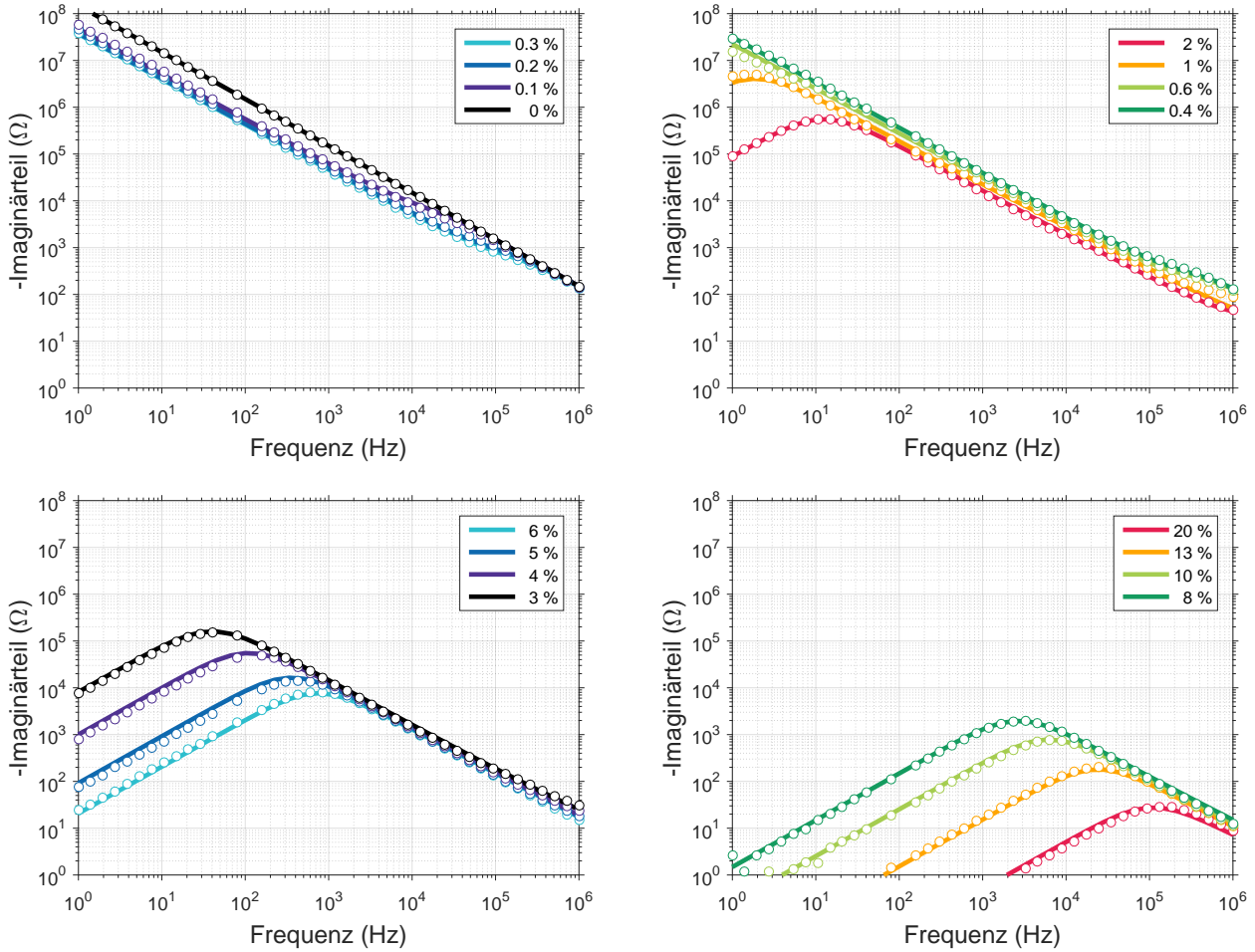


Abbildung 77: Anpassung der gemessenen Imaginärteile der Bauteile mit α -NPD bei null Volt aus Abbildung 46 und Abbildung 48. Die Kreise markieren die Messung, die Linien stellen die berechneten Kennlinien aus den Ergebnissen der Anpassung dar. In der oberen Reihe sind die niedrigen Dotierkonzentrationen (0 % bis 2 %) gezeigt, in der unteren Reihe die höheren Dotierungen (3 % bis 20 %).

Dotierung von 2 % stimmen Messung und Simulation für hohe und niedrige Frequenzen wieder sehr gut überein, zwischen 100 Hz und 10 kHz wird durch das theoretische Modell bei null Volt jedoch ein niedrigerer Wert für die Kapazität berechnet als tatsächlich gemessen wurde. Auch für höhere Dotierungen ab 3 % wird die Messung für hohe und niedrige Frequenzen quantitativ sehr gut durch das theoretische Modell beschrieben, die Kapazität zwischen 100 Hz und 100 kHz wird durch das Modell jedoch zu niedrig berechnet. Auch bei α -NPD können nicht im Modell mitberücksichtigte physikalische Effekte, wie Grenzflächendipole oder feldabhängige Beweglichkeiten, einen weitere Einfluss auf die Kapazität haben. Insbesondere die Feldabhängigkeit der Beweglichkeit kann bei mittleren Dotierungen durch die Ausbildung von Raumladungszonen zu einer großen Abweichung führen. Daher kann es zu quantitativen Abweichungen zwischen Modell und Messung kommen, welche in zukünftigen Arbeiten genauer untersucht werden könnten. Der Anstieg der Kapazität mit zunehmender Dotierung wird jedoch durch die Simulation beschrieben und ist im Einklang mit den gemessenen Werten für niedrige Frequenzen. Für weiter zunehmende Dotierungen verbessert sich die Übereinstimmung von Messung und Simulation

deutlich, wodurch der Abfall der Kapazität über den gesamten Frequenzbereich auch quantitativ sehr gut beschrieben wird.

7.6 Fazit aus der Anpassung der Impedanzspektren

Der Vergleich der gemessenen Impedanzspektren mit den theoretisch angepassten Impedanzspektren hat gezeigt, dass alle beobachteten Trends der Messungen auch simuliert werden konnten: Sowohl die Zunahme der Anzahl an Plateaus im Realteil mit zunehmender Dotierung als auch die Verschiebung des Maximums im Imaginärteil und die Veränderung der Frequenzabhängigkeit mit zunehmender Dotierung konnten quantitativ sehr gut beschrieben werden. Bei mittleren Dotierungen wurde die Frequenzabhängigkeit bei mittleren Frequenzen durch das theoretische Modell vereinzelt über- oder unterschätzt. Trotzdem konnten alle Trends korrekt beschrieben werden. Die entstehenden Plateaus im Realteil deuten daraufhin, dass sich im Bauteil mit zunehmender Dotierung Bereiche mit unterschiedlicher Leitfähigkeit ausbilden, welche z. B. auf Raumladungszonen an den Kontakten zurückgeführt werden können. Die Verschiebung des Maximums im Imaginärteil kann auf eine veränderte Ladezeit des Bauteils aufgrund einer

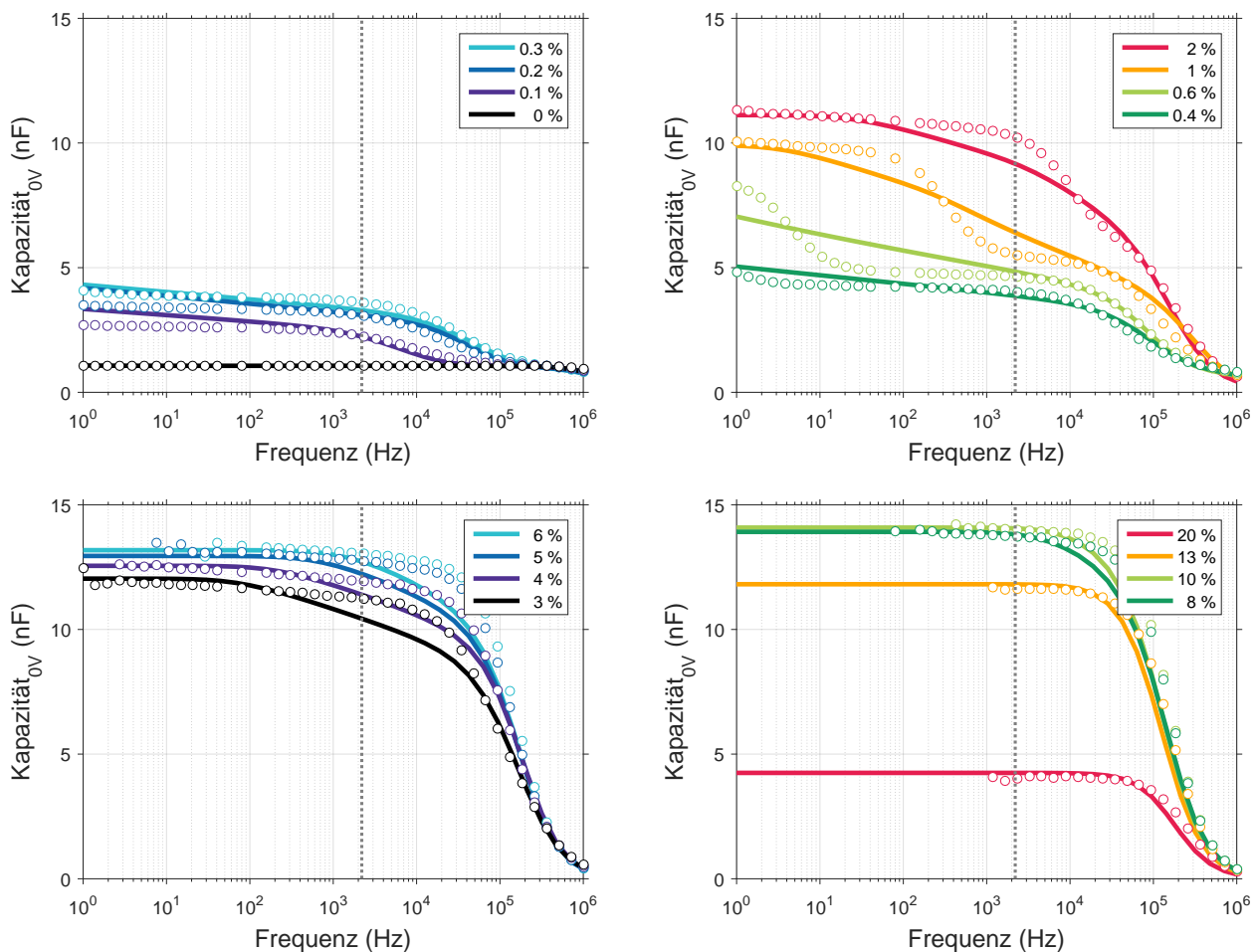


Abbildung 78: Anpassung der gemessenen Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien der Bauteile mit α -NPD bei null Volt aus Abbildung 47 und Abbildung 49. Die Symbole markieren die Messung, die Linien stellen die berechneten Kennlinien aus den Ergebnissen der Anpassung dar. In der oberen Reihe sind die niedrigen Dotierkonzentrationen (0 % bis 2 %) gezeigt, in der unteren Reihe die höheren Dotierungen (3 % bis 20 %).

sich verändernden Ladungsträgerbeweglichkeit zurückgeführt werden. Auch die Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien können gut mit dem Modell beschrieben werden. Die Übereinstimmung war für niedrige und hohe Dotierungen quantitativ sehr gut, bei mittleren Dotierungen und mittleren Frequenzen konnte insbesondere der stufenartige Verlauf der Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien nicht vollständig durch das Modell beschrieben werden. Die Stufen in der Kapazität können aufgrund von Raumladungszonen an den Elektroden entstehen. Insbesondere der Anstieg und Abfall der Kapazität mit ansteigender Dotierung konnte korrekt durch das Modell beschrieben werden.

Eine Möglichkeit die Qualität der Anpassung zu verbessern, wäre zum einen die Gewichtung der Kapazität bei der Anpassung in Gleichung (65) zu vergrößern. Dadurch könnten Parameter die einen vergleichsweise größeren Einfluss auf die Kapazität als auf den Real- oder Imaginärteil haben einen größeren Einfluss erhalten. Eine weitere Möglichkeit wäre den Wert bestimmter Parameter nur anhand eines begrenzten Messbereiches anzupassen. Die Parametervariation hat beispielsweise gezeigt, dass die Variation der Barriere Δ_{ITO} für hohe Dotierungen primär einen Einfluss auf die Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien hat. Eine gezielte und selektive Variation der einzelnen Parameter könnte daher zu einer Verbesserung der Beschreibung der Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien führen. Außerdem könnte eine andere Optimierungsmethode für die Minimierung der Summe der Fehlerquadrate gewählt werden, welche beispielsweise den gesamten Parameterraum generisch abtastet.

Da in dieser Arbeit die Interpretation der Anpassungsergebnisse im Fokus steht und die Verbesserung der Anpassung einen großen programmiertechnischen Mehraufwand zu Folge hätte, übersteigt sie den Rahmen dieser Arbeit. Die Ergebnisse der Anpassungsparameter, welche hinsichtlich ihrer Dotierabhängigkeit in den folgenden Abschnitten vorgestellt und diskutiert werden, sind bereits in sehr guter Übereinstimmung mit ergänzenden Messungen und in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen. Daher können die Ergebnisse der theoretischen Anpassung der Messung mit dem vorgestellten Ansatz zu Minimierung von Gleichung (65) bereits als sehr gut bewertet werden. Über den Rahmen dieser Arbeit hinaus kann die Qualität der theoretischen Anpassung zukünftig jedoch weiter verbessert werden.

7.7 Dotierabhängigkeit der Anpassungsparameter

Die aus der Anpassung der gemessenen Impedanzspektren erhaltenen Anpassungsparameter für die Anzahl an ionisierten Akzeptormolekülen N_A , die Lochbeweglichkeit μ , die Barrieren an den Elektroden Δ_{ITO} und Δ_{Al} sowie der Parallelwiderstand R_p sind in Abbildung 79 in Abhängigkeit der Dotierkonzentration aufgetragen. In den folgenden Abschnitten wird die Entwicklung der Anpassungsparameter in Abhängigkeit der Dotierung diskutiert und mit ergänzenden Messungen sowie in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen verglichen.

7.7.1 Anzahl der ionisierten Akzeptormoleküle

Die Dotierabhängigkeit der Anzahl an ionisierten Akzeptormolekülen N_A ist in Abbildung 79 links oben gezeigt. Die Anzahl an ionisierten Akzeptormolekülen N_A nimmt mit der Dotierung für beide Materialien zunächst zu und sättigt dann. Für HTM-B nimmt N_A bis zu einer Dotierkonzentration von 1 % zu und sättigt dann auf einen Wert von $2 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Für α -NPD nimmt die Anzahl der ionisierten Akzeptormoleküle N_A bis zu einer Dotierung von 2 % zu und sättigt dann auf einen Wert von $2 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$. Da in dem hier verwendeten Modell die Anzahl an ionisierten Akzeptormolekülen der Anzahl an Ladungsträgern

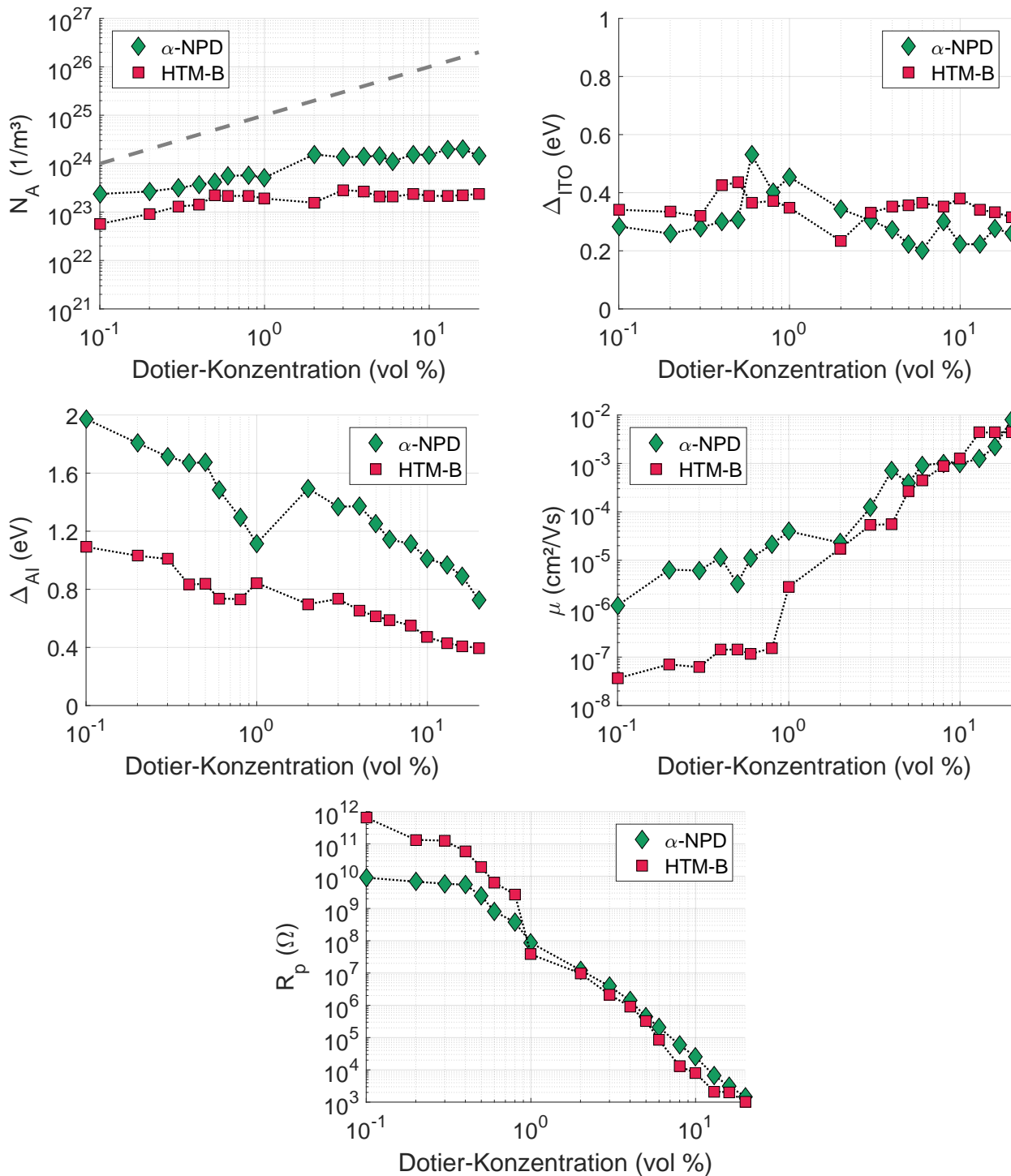


Abbildung 79: Dotierabhängigkeit der Anpassungsparameter für die Anzahl der ionisierten Akzeptormoleküle N_A , die Lochbeweglichkeit μ , die Injektionsbarriere an der ITO-Grenzfläche Δ_{ITO} , die Injektionsbarriere an der Aluminium-Grenzfläche Δ_{Al} sowie den Parallelwiderstand R_p . Die grau gestrichelte Linie in der Auftragung von N_A markiert die real verwendete Konzentration des p-Dotanden, der Abstand zu den angepassten Werten ergibt die Dotiereffizienz.

entspricht, welche durch die p-Dotierung erzeugt wurden, ist die Dotiereffizienz für α -NPD demnach größer als für HTM-B. Da mittels UPS ein Ionisationspotential von 5,39 eV für α -NPD und 5,62 eV für

HTM-B gemessen wurde, ist diese Beobachtung auch im Einklang mit den Erwartungen: Durch das größere Ionisationspotential von HTM-B ist der Ladungsübertrag weniger effizient als der von α -NPD und damit verbunden sind auch weniger Akzeptormoleküle ionisiert.

Eine weitere Beobachtung die für beide Materialien sichtbar ist, ist die Entwicklung der Dotiereffizienz. Die real verdampfte Konzentration der Dotandenmoleküle ist durch die grau gestrichelte Linie dargestellt. Durch die Sättigung von N_A für beide Materialien divergiert die Anzahl an real verdampften Dotandenmoleküle im Vergleich zu der Anzahl an ionisierten Akzeptormolekülen. Das bedeutet, dass mit ansteigender Dotierkonzentration prozentual immer weniger Dotanden an dem Dotierprozess teilnehmen. Die Dotiereffizienz sinkt also für hohe Dotierkonzentrationen ab. Ähnliche Ergebnisse wurden für p-dotierte Filme mit MeO-TPD veröffentlicht [Tie+12]. Die Abnahme der Dotiereffizienz für hochdotierte Filme konnte hier durch Zustände innerhalb der Bandlücke erklärt werden, welche die Erzeugung von freien Ladungsträgern limitiert. Ähnliche Erklärungen wurden auch in anderen Veröffentlichungen diskutiert und publiziert [Sal+16]. Da die Intensität dieser Zustände i. d. R. um mehrere Größenordnung geringer ist als die Zustandsdichte die mittels UPS oder XPS gemessen werden kann, kann die Verteilung dieser Zustände nicht aus den durchgeführten UPS-Messungen ermittelt werden, da sie im Rauschen unter gehen. Um die Auflösung zu verbessern müsste bei zukünftigen Messung zusätzlich ein Monochromator verwendet werden.

7.7.2 Barriere am ITO-Kontakt

Die Dotierabhängigkeit der Injektionsbarriere Δ_{ITO} ist in Abbildung 79 rechts oben gezeigt. Für HTM-B als auch für α -NPD verläuft die extrahierte Injektionsbarriere an der Grenzfläche von ITO zu Organik Δ_{ITO} annähernd konstant. Für α -NPD stellen die Dotierkonzentrationen von 0,6 % bis 1 % Ausreißer nach oben dar, für HTM-B stellt der extrahierte Wert der Dotierkonzentration von 2 % einen Ausreißer nach unten dar. Unter der Berücksichtigung aller Anpassungswerte ergibt sich für α -NPD ein durchschnittlicher Wert von 0,29 eV und für HTM-B ein durchschnittlicher Wert von 0,35 eV für die Barriere Δ_{ITO} .

Für p-dotierte Filme von α -NPD mit 5 % F4-TCNQ wurden auf Gold-Substraten Injektionsbarrieren von 0,36 eV mit Hilfe von UPS-Messungen ermittelt [GK03]. Da im Rahmen dieser Arbeit ITO-Substrate mit einer anderen Vorbehandlung verwendet wurden, kann der publizierte Wert mit dem hier ermittelten Wert nicht quantitativ verglichen werden. Die Tatsache, dass beide Werte aber in der selben Größenordnung liegen und eine absolute Abweichung von 0,07 eV besitzen, verdeutlicht, dass mit dem hier verwendeten Verfahren realistische Parameter extrahiert werden. Ähnliche Größenordnungen für Injektionsbarrieren, die mit Hilfe von UPS Messungen bestimmt wurden, sind in anderen Publikationen veröffentlicht [Tie+18; Pfe+03].

Was bedeutet der nahezu konstante Verlauf der Injektionsbarriere Δ_{ITO} für die betrachteten Dotierkonzentrationen? Unter der Annahme einer horizontalen Fermi-niveau-Anpassung bei Kontaktbildung ergibt sich die Injektionsbarriere für Löcher aus dem energetischen Abstand des Ladungsneutralitätsniveaus zu dem Ionisationspotential des organischen Halbleiters. Da sich die Austrittsarbeit durch die p-Dotierung vergrößert und das Fermi-niveau für Löcher damit stark nach unten verschiebt [May+12b; Tie+18; GK03; Tie+12], bedeutet ein konstanter Wert für Δ_{ITO} , dass diese Verschiebung bereits bei kleinen Dotierungen unterhalb von 0,1 % gesättigt ist. Diese Annahme deckt sich auch mit Ergebnissen die in der Literatur diskutiert wurden, so wurde beispielsweise für p-dotierte MeO-TPD Schichten eine Sätti-

gung der energetischen Verschiebung bei sehr geringen Dotierkonzentrationen veröffentlicht [Tie+12]. Auch Salzmann et al. haben eine große Abnahme des Fermi-niveaus für Löcher bereits für Dotierkonzentrationen unterhalb von 1 % veröffentlicht [Sal+16]. Da im Rahmen dieser Veröffentlichungen jedoch andere Lochtransportmaterialien und p-Dotanden verwendet wurden, können diese Vergleiche nur qualitativ mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen werden. Ein quantitativer Vergleich ist nur mit den UPS-Messungen für undotiertes und dotiertes HTM-B und α -NPD aus Abbildung 55 und 57 möglich. Hier wurde eine energetische Verschiebung des Ladungsneutralitätsniveaus von 1,37 eV für HTM-B und eine energetische Verschiebung von 1,27 eV für α -NPD zu dem Ionisationspotential des jeweiligen Lochtransportmaterials quantifiziert. Hierbei wurde deutlich, dass die größte Verschiebung bereits bei Dotierkonzentrationen unterhalb von 1 % stattfindet. Da die Intensität des F1s-Peaks in den XPS-Spektren für sehr kleine Dotierungen zu gering war, konnte keine genauere Angabe über die tatsächliche Dotierkonzentration gemacht werden. Es kann aber festgehalten werden, dass die energetische Verschiebung innerhalb der UPS- und XPS-Spektren bereits bei Dotierungen unterhalb von 1 % sättigt. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit der extrahierten Dotierabhängigkeit der Injektionsbarriere Δ_{ITO} aus Abbildung 79. Ein weiterer Punkt der durch die Messung bestätigt wird ist der durchschnittliche extrahierte Wert für HTM-B und α -NPD: Hier wurde für dotiertes HTM-B ein Wert von 0,35 eV ermittelt, der im Vergleich zu dem Wert für p-dotiertes α -NPD mit 0,29 eV größer ist. Aus den XPS- bzw. UPS-Messungen ergibt sich für HTM-B ein Wert von 0,5 eV, für α -NPD ergibt sich ein Wert von 0,4 eV (siehe Abbildung 26). Der größere Wert für die Injektionsbarriere Δ_{ITO} für HTM-B im Vergleich zu α -NPD ist also ebenfalls im Einklang mit den durchgeführten Messungen. Quantitative Unterschiede zwischen den Werten die mittels Photoelektronenspektroskopie bestimmt wurden zu den extrahierten Werten für Δ_{ITO} können sich aus den unterschiedlichen experimentellen Rahmenbedingungen ergeben. Die Schichten wurden bei einem Kammerdruck von 10^{-7} mbar hergestellt, die UPS- und XPS-Messungen wurden im Ultrahochvakuum bei einem Druck von 10^{-8} mbar durchgeführt. Die Bauteile an denen die Messung der Impedanzspektroskopie durchgeführt wurden, wurden hingegen bei einem Kammerdruck von 10^{-7} mbar thermisch bedampft. Quantitative Unterschiede in der Kontaktbildung können daher durch die Adsorption von Verunreinigungen bei höheren Drücken erklärt werden und wurden in der Literatur auch bereits diskutiert [HWL11].

Der Vergleich mit bekannten Ergebnissen aus der Literatur sowie mit den Ergebnissen der UPS- und XPS-Messungen für undotiertes und p-dotiertes HTM-B sowie α -NPD bestätigt daher die Anpassungsergebnisse für die Barriere an der ITO-Organik-Grenzfläche. Trotzdem soll im Folgenden noch ein Kommentar zu der Annahme der scharfen Bandkanten gemacht werden.

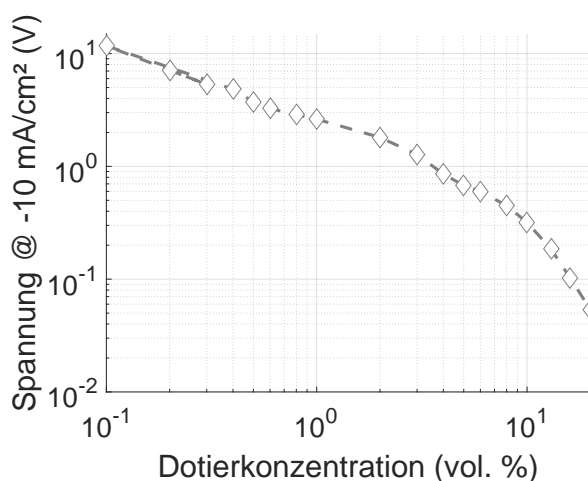
In der vorangegangenen Simulation wurden für scharfe Bandkanten und für das Ionisationspotential der organischen Halbleiter diskrete Energiewerte angenommen. Daher hängt die Ladungsträgerkonzentration an den Kontakten lediglich von der Injektionsbarriere ab (siehe Gleichung (34)). Dies ist eine vereinfachte Annahme, da die Zustandsdichte organischer Halbleiter nicht diskret ist und sich die Verteilung der Zustände außerdem durch Dotierung verändern kann [Ark+05; Sal+16; Olt+12]. Unter der Berücksichtigung einer aufgeweiteten Zustandsdichte würden zusätzliche Anpassungsparameter eingeführt werden, wie beispielsweise die Breite der gaussförmigen Zustandsdichte σ , die Breite von gaussförmig verteilten Fallenzuständen σ_t oder die Zerfallskonstante von exponentiell verteilten Zuständen λ . Durch die Hinzunahme dieser Parameter könnte sich die extrahierte Dotierabhängigkeit der

Barriere Δ_{ITO} verändern. Durch die Hinzunahme der aufgeweiteten Zustandsdichte könnte sich die Qualität der Anpassung zwar verbessern, jedoch würde sich auch der Parameterraum von fünf auf mindestens acht Parameter erhöhen. Da diese Parameter mit denen im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messmethoden nicht bestimmbar sind, gäbe es keine Vergleichswerte. Um den prinzipiellen Einfluss auf die Impedanzspektren bei null Volt zu illustrieren ist im Anhang A eine Parametervariation der Zustandsdichte gezeigt. Da die Ergebnisse für die extrahierte Dotierabhängigkeit sehr gut mit den Ergebnissen aus der Literatur und durchgeführten UPS- und XPS-Messungen übereinstimmen beschränkt sich diese Arbeit auf die quantitative Beschreibung mit dem Ansatz von scharfen Bandkanten.

7.7.3 Barriere am Aluminium-Kontakt

Die Dotierabhängigkeit der Injektionsbarriere Δ_{Al} ist in Abbildung 79 mitte-links gezeigt. Neben der Injektionsbarriere für Löcher an der ITO-Organik-Grenzfläche kann aus der Anpassung der Impedanzspektren auch die Barriere an der Aluminium-Organik-Grenzfläche Δ_{Al} bestimmt werden. Sowohl für HTM-B als auch für α -NPD ist eine Abnahme der Barriere Δ_{Al} mit zunehmender Dotierkonzentration zu erkennen, welche auf die Bildung eines Grenzflächendipols oder eine mit steigender Dotierung zunehmende chemische Reaktion zurückgeführt werden kann. Für HTM-B sind die extrahierten Werte für alle Dotierkonzentrationen kleiner: Bei einer Dotierkonzentration von 0,1 % beträgt die Barriere Δ_{Al} 1,0 eV und fällt für hohe Dotierkonzentrationen auf einen Wert von 0,4 eV ab. Für α -NPD beträgt der Wert für die Barriere an der Aluminium-Organik-Grenzfläche 2,0 eV und ist deutlich größer als für HTM-B. Für α -NPD fällt der Wert der Injektionsbarriere Δ_{Al} auf 0,7 eV für hohe Dotierungen ab. Für α -NPD ist außerdem ein deutlicher Abfall der Barriere Δ_{Al} für eine Dotierkonzentration von 1 % zu erkennen. Dieser Verlauf kann durch unterschiedliche Bedampfungszyklen verursacht worden sein. Die Bauteile bis zu einer Dotierkonzentration von 1 % wurden in einem Bedampfungsdurchlauf hergestellt, die Bauteile mit höheren Dotierkonzentrationen wurden in einem separaten Durchgang bedampft. Da sich die Dotierkonzentration in jedem Bauteil unterscheidet, wurden die verschiedenen Dotierungen einzeln bedampft. Dadurch besitzt jede Dotierung eine unterschiedliche Wartezeit bis die Aluminium-Kathode schlussendlich auf alle Bauteile gedampft wird. Diese unterschiedlichen Wartezeiten können zu unterschiedlichen Kontakteigenschaften an der Organik-Aluminium-Grenzfläche führen, da sich während der Wartezeit im Hochvakuum verbleibende Verunreinigungen auf der Organik ablagern können.

Abbildung 80: Betrag der Spannungswerte bei einer Stromdichte von -10 mA/cm^2 aus den Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauteile mit α -NPD aus Abbildungen 40 und 42. Im Vergleich zu der Barriere Δ_{Al} aus Abbildung 79 ist kein Abfall bei einer Dotierkonzentration von 1 % zu erkennen.



Diese können beispielsweise zu unterschiedlichen Grenzflächendipolen führen, welche einen quantitativen Einfluss auf die Injektionsbarriere Δ_{Al} für Löcher haben können. Daher ist eine Abweichung der Dotierabhängigkeit bei dieser Dotierkonzentration nicht verwunderlich. Ein interessantes Detail ist in diesem Zusammenhang, dass dieser Sprung nicht in den Strom-Spannungs-Kennlinien aus Abbildung 40 und Abbildung 42 erkennbar ist. Dafür wurde in Abbildung 80 der Betrag der Spannung bei einer Stromdichte von -10 mA/cm^2 über die Dotierkonzentration aufgetragen. Diese fällt kontinuierlich ab und zeigt nicht wie die extrahierten Werte für Δ_{Al} einen markanten Abfall bei 1 %. Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass die Impedanzspektroskopie deutlich empfindlicher gegenüber Variationen der Kontakteigenschaften ist als die Strom-Spannungs-Messungen.

Die Barriere an der ITO Organik Grenzfläche Δ_{ITO} verläuft für die betrachteten Dotierungen nahezu konstant. Eine Reduzierung der Barriere an der Aluminium-Organik-Grenzfläche Δ_{Al} muss daher eine Verringerung der Asymmetrie in den Strom-Spannungs-Kennlinien für beide Materialien zur Folge haben, da die Löcher durch eine reduzierte Injektionsbarriere leichter an der Aluminium-Organik-Grenzfläche injiziert werden können. Genau dieser Trend wurde in den Abbildungen 28 und 30 für HTM-B sowie in Abbildungen 40 und 42 für α -NPD beobachtet und diskutiert. Da aus dem konstanten Verlauf der Barriere Δ_{ITO} darauf zurück geschlossen werden konnte, dass die Verschiebung des Ladungsneutralitätsniveaus aufgrund der Dotierung bereits bei geringen Dotierungen gesättigt ist, kann eine Verringerung der Barriere Δ_{Al} nicht durch die Position des Ladungsneutralitätsniveaus erklärt werden. Eine mögliche Erklärung für die Verringerung der Injektionsbarriere für Löcher wäre die Bildung eines Grenzflächendipols, welcher sich mit steigender Dotierung verändert und so die Injektion von Löchern an der Grenzfläche bevorzugt. Um diese Vermutung weiter zu untersuchen, müssten detaillierte XPS-Grenzflächenexperimente der Aluminium-Organik-Grenzfläche durchgeführt werden. Diese Untersuchung ist Bestandteil einer aktuell laufenden Doktorarbeit.

7.7.4 Lochbeweglichkeit

Die Dotierabhängigkeit der Lochbeweglichkeit μ ist in Abbildung 79 gezeigt. Die aus den Impedanzspektren extrahierte Beweglichkeit für Löcher steigt für beide Materialien mit zunehmender Dotierung über mehrere Größenordnungen an. Für kleine Dotierungen besitzt α -NPD eine deutlich größere Beweglichkeit als HTM-B, bei einer Dotierkonzentration von etwa 2 % schneiden sich die extrahierten Kurven beider Materialien und verlaufen für weiter ansteigende p-Dotierungen fast deckungsgleich.

Vergleicht man die extrahierten Werte für die Beweglichkeit μ mit den Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauteile mit HTM-B und α -NPD, so erkennt man im Vergleich der beiden Materialien, dass die Strom-Spannungs-Kennlinien des p-dotierten α -NPD deutlich steiler verlaufen als die Kennlinien der baugleichen Bauteile mit HTM-B. Vergleicht man die Stromdichten bei einer Spannung von 2 V für eine Dotierkonzentration von 0,1 %, so beträgt die Stromdichte für das Bauteil mit HTM-B etwa 10^{-4} mA/cm^2 wohingegen die Bauteile mit α -NPD bereits eine Stromdichte von $2 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$ aufweisen. Dieser Trend setzt sich auch für weiter ansteigende Dotierkonzentrationen fort und ist im Einklang mit der Tatsache, dass für α -NPD eine höhere Beweglichkeit extrahiert wurde als für HTM-B. Insgesamt steigt die Beweglichkeit für HTM-B um rund sechs Größenordnungen an, die Beweglichkeit für α -NPD um etwa vier Größenordnungen.

Zur quantitativen Bestimmung der Beweglichkeit stehen unterschiedliche Methoden zur Verfügung. Die bekanntesten Methoden sind SCLC-Fits, CELIV oder TOF-Messungen[CS07; Cam+91; Lor+10;

Den+99]. Insbesondere α -NPD wurde in der Literatur bereits intensiv untersucht. Hier können SCLC-Fits nicht durchgeführt werden, da die Bauteile innerhalb des untersuchten Stromdichten bzw. Spannungsbereiches kein SCLC-Verhalten aufweisen. Dies wird insbesondere aus den Abbildungen 29 und 31 für HTM-B und aus den Abbildungen 41 und 43 für α -NPD deutlich: Für keine der betrachteten Kennlinie erreicht der Exponent β den Wert von zwei, welcher im Falle von Raumladungs-begrenzten Strömen erreicht sein müsste. Daher scheiden SCLC-Fits als Möglichkeit aus die Beweglichkeit zu quantifizieren. Von bereits veröffentlichten Publikationen wurden mit Hilfe von SCLC-Fits für α -NPD Beweglichkeiten von $0,1 - 8,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ extrahiert. Diese Beweglichkeiten sind für niedrige Dotierungen deutlich höher als die Werte die in dieser Arbeit aus der Anpassung der Impedanzspektren extrahiert wurden und kleiner als die Beweglichkeiten die für hohe Dotierungen bestimmt wurden. Es stellt sich also die Frage, woher dieser Unterschied kommt.

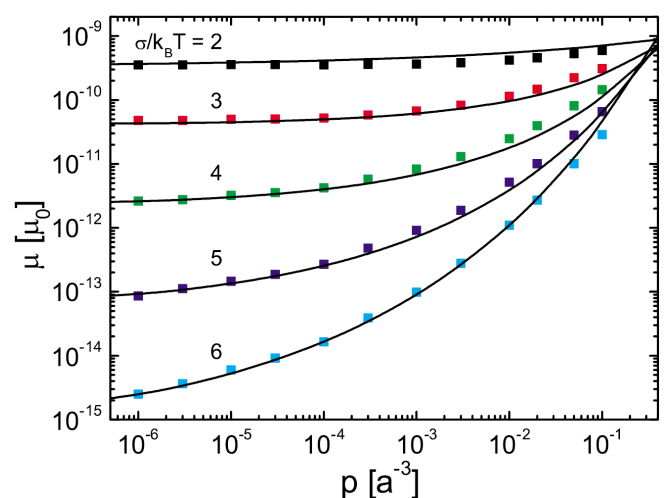
Da für die Extraktion der Beweglichkeit Impedanzspektren verwendet wurden, welche bei null Volt aufgenommen wurden, wird auch die Beweglichkeit der Löcher bei null Volt extrahiert, also die Nullfeldbeweglichkeit. Bei SCLC-Fits und auch bei TOF-Messungen kann die Beweglichkeit nicht bei null Volt extrahiert werden, da elektrische Felder für die Durchführung der Messungen elementar notwendig sind. Auch CELIV-Messungen basieren auf der Anwendung einer linear ansteigenden Spannungsrampe, wodurch ebenfalls elektrische Felder innerhalb des Bauteils hervorgerufen werden. Da die Feldabhängigkeit der Beweglichkeit einen sehr starken Einfluss hat und die Beweglichkeit um mehrere Größenordnungen beeinflussen kann [Pas+05; Mei+06; Den+99], kann der Unterschied zwischen den veröffentlichten Beweglichkeiten für α -NPD und den hier extrahierten Werten durch die Feldabhängigkeit erklärt werden. Da die Analyse bei null Volt durchgeführt wird, liegen die hier bestimmte Werte für die Beweglichkeit außerhalb des Bereiches für elektrische Felder die mit herkömmlichen Methoden abgebildet werden können.

Eine andere Möglichkeit Informationen über die Dotierabhängigkeit der Beweglichkeit bei kleinen elektrischen Feldern zu erhalten, ist mittels Monte-Carlo (MC) und Master-Equation (ME)-Simulationen [Mei+06; Pas+05; Zho+07; Olt+12; Tie+18]. Mit Hilfe dieser Methoden können Beweglichkeiten für nicht vorhandene elektrische Felder und variierende Ladungsträgerkonzentrationen innerhalb des Bauteils simuliert werden. Die Beweglichkeiten, die im Rahmen dieser Veröffentlichungen diskutiert werden, werden als Vielfaches von μ_0 angegeben, was nach Pasveer et al. wiederum aus der Hoppingrate ν_0 , der für die Simulation verwendete Gitterkonstante a und der Breite der gaussförmigen Zustandsdichte σ berechnet werden und als parametrisierte Nullfeldbeweglichkeit interpretiert werden kann. Die Ergebnisse für die im Rahmen dieser Arbeiten simulierte Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Ladungsträgerkonzentration p sind in Abbildung 81 dargestellt. Die dort gezeigten Werte für die Beweglichkeit sind deutlich geringer als Werte, die mit Hilfe von SCLC-Fits, CELIV oder TOF-Messungen bestimmt wurden. Für ansteigende Ladungsträgerkonzentration p steigt die Beweglichkeit μ um mehrere Größenordnungen an. Bei kleinen Ladungsträgerdichten ist die Beweglichkeit umso größer, je geringer die Unordnung innerhalb des betrachteten Systems ist. Für hohe Ladungsträgerkonzentrationen laufen alle berechneten Kennlinien zusammen. Die unterschiedlichen Werte bei kleinen Ladungsträgerkonzentrationen sowie die Überlappung bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen passen sehr gut zu der Dotierabhängigkeit, die mit dem in dieser Arbeit vorgestellten theoretischen Modell extrahiert wurden. Überträgt man diese Ergebnisse auf die mit dem hier verwendeten Modell extrahierte Dotierabhängigkeit, können Rückschlüsse

auf die energetische Unordnung von HTM-B und α -NPD gezogen werden. Demnach müsste HTM-B eine größere energetische Unordnung als α -NPD besitzen, da es bei kleineren Dotierungen eine geringere Beweglichkeit aufweist. HTM-B besitzt eine Spiro-Einheit (siehe Abbildung 23), welche im Vergleich zu den Diamin-Einheiten des α -NPD eine räumliche Verdrehung aufweist. Dadurch weist HTM-B als Molekül im Vergleich zu α -NPD ein vergleichsweise dreidimensionalere Struktur auf. Da sich α -NPD als räumlich flacheres Molekül potentiell besser planar in der Schicht anordnen kann, kann dies die Unordnung beziehungsweise Breite der Zustandsdichteverteilung im Vergleich zu HTM-B verringern. Dies wäre im Einklang mit dem geringeren Wert der Beweglichkeit von HTM-B bei kleinen Dotierungen aufgrund der vergleichsweise größeren Unordnung. Um diese Hypothese zu bestätigen, müsste jedoch eine genauere Charakterisierung der Zustandsdichte durchgeführt werden. Alle diese Veröffentlichungen sagen eine höhere Beweglichkeit für eine ansteigende Ladungsträgerdichte vorher, unterscheiden dabei aber zwischen zwei unterschiedlichen Mechanismen, welche für den Anstieg der Beweglichkeit verantwortlich sind.

Ein Mechanismus ist, dass die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den ionisierten Dotanden und übertragenen Ladungsträgern, die Beweglichkeit insbesondere bei hohen Ladungsträgerdichten stark erhöht [Tie+18; Zho+07]. Tietze et al. [Tie+12] haben gezeigt, dass insbesondere für hohe Dotierkonzentrationen die effektive Konzentration freier Ladungsträger abnimmt und der Ladungsträgertransport signifikant durch die Ladungen beeinflusst wird, die in Integer-Charge-Transfer-Komplexen (ICTCs) gebunden sind. Durch die Überlappung ihrer Coulomb-Potentiale untereinander tragen sie indirekt zum Transport der Ladungsträger bei. Auch Meyer et al. [May+12b] haben gezeigt, dass lokale Charge-Transfer-Komplexe während der Dotierung organischer Halbleiter die Bildung von Grenzflächen-Dipolen zwischen Dotand und Matrix begünstigen. Da das Vorhandensein molekularer Dipole und überschüssiger Ladungsträger die energetische Landschaft für den Transport der Ladungsträger in der Schicht verändert [KA16], kann der Anstieg der Beweglichkeit mit zunehmender Dotierung als eine Änderung der energetischen Landschaft verstanden werden. Auf molekularer Ebene sinken die Barrieren die die einzelnen Ladungsträger überkommen müssen, auf mesoskopischer Ebene steigt dadurch die Beweglichkeit der gesamten Schicht.

Abbildung 81: Numerische Simulation der Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Ladungsträgerkonzentration $p[a^{-3}]$ aus [Pas+05]. Die Beweglichkeit ist in Vielfachen von μ_0 angegeben, welche aus Gleichung (3c) derselben Publikation mit Hilfe der intrinsischen Hoppingrate ν_0 , der Breite der gaussförmigen Zustandsdichte σ sowie der Gitterkonstante a berechnet werden kann. Mit steigender Ladungsträgerkonzentration steigt die Beweglichkeit über mehrere Größenordnung an, wobei der absolute Wert von dem Grad der Unordnung abhängt.



Ein anderer Mechanismus der den Anstieg der Beweglichkeit mit zunehmender Dotierung erklärt, argumentiert über die Veränderung der Fallenverteilung in der Zustandsdichte der Materialien durch die Dotierung. Durch das Auffüllen von tief energetisch gelegenen Fallenzuständen soll der Ladungstransport verbessert werden, da die Ladungsträger während ihres Transportes nicht mehr in den besetzten tief energetischen Fallenzuständen gefangen werden können. Die Passivierung dieser Fallenzustände durch freie Ladungsträger die während des Dotierens gebildet wurden, kann beispielsweise für C_{60} zu einem Anstieg der Beweglichkeit um drei Größenordnungen führen [Olt+12]. Da in anderen Arbeiten ein großer Einfluss der Dotierung auf die Zustandsdichte beobachtet wurde [Ark+05], kann dieser Einfluss nicht ausgeschlossen werden. Durch die Annahme von scharfen Bandkanten in dieser Arbeit kann dieser Einfluss weder bestätigt noch widerlegt werden. Hierfür müssten weiterführende Untersuchungen bezüglich der Veränderung der Zustandsdichte während des Dotierens durchgeführt werden. Unter der Berücksichtigung einer aufgeweiteten Zustandsdichte könnte in zukünftigen Arbeiten die Frage geklärt werden, zu welchem Anteil die Coulomb-Wechselwirkung der Überschussladungen untereinander und zu welchem Anteil die Passivierung von tief energetischen Fallenzuständen die Beweglichkeit beeinflusst.

7.7.5 Parallelwiderstand

Die Dotierabhängigkeit des Parallelwiderstands R_p ist in Abbildung 79 unten gezeigt. Sowohl für HTM-B als auch für α -NPD fällt der Parallelwiderstand R_p , welcher die Querleitfähigkeit der Bauteile repräsentiert, mit zunehmender Dotierung über mehrere Größenordnungen ab. Da ein kleinerer Wert für R_p eine größere Querleitfähigkeit bedeutet, steigt somit die Querleitfähigkeit der Materialien ebenfalls mit zunehmender Dotierung an. HTM-B besitzt im Vergleich zu α -NPD einen deutlich höheren Parallelwiderstand für p-Dotierungen unterhalb von 1 %. Ab einer Dotierung von 1 % sinkt der Wert für R_p für HTM-B stark ab und die extrahierten Werte für den Parallelwiderstand sind ab einer p-Dotierung von 2 % für beide Materialien fast deckungsgleich. Im Vergleich zu der extrahierten Beweglichkeit μ wird deutlich, dass auch hier die Werte beider Materialien ab einer Dotierung von 2 % fast deckungsgleich verlaufen. Der Mechanismus der die Beweglichkeit in horizontaler Richtung erhöht kann möglicherweise auch die laterale Leitfähigkeit beeinflussen, weshalb sich die beiden Parameter bei ähnlichen Dotierkonzentrationen stark verändern.

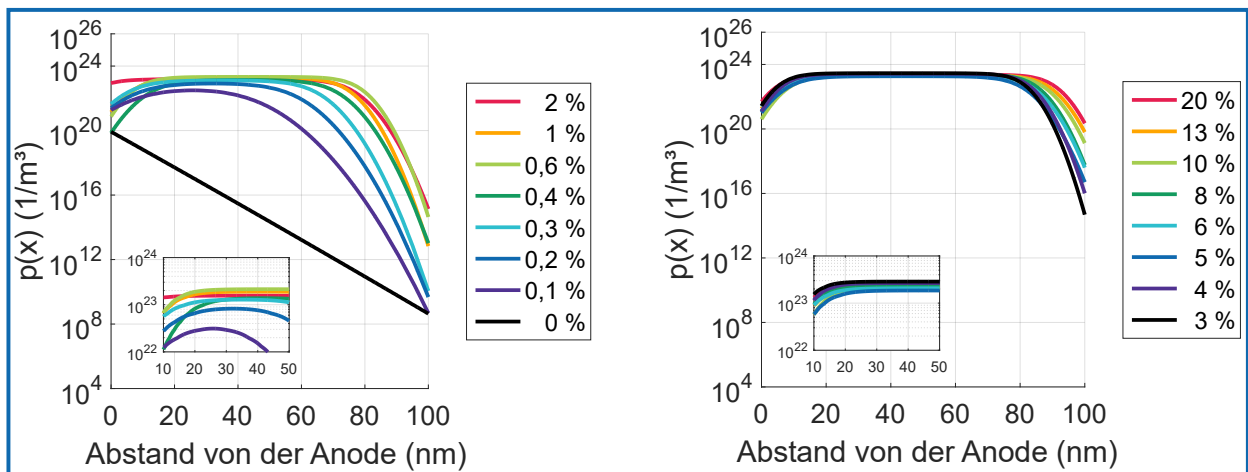
Abbildung 51 hat für beide Lochtransportmaterialien in Bauteilen ohne Aluminium-Kathode einen Abfall des parallelen Widerstandes R_p gezeigt. Die extrahierten Parallelwiderstände aus der Analyse der Impedanzspektren haben jedoch insbesondere für hohe Dotierung deutlich geringere Werte ergeben. Die aus den Impedanzspektren gewonnenen Werte für R_p sind für eine Dotierkonzentration von 20 % beispielsweise um vier Größenordnungen geringer. Der quantitative Unterschied im Wert des Parallelwiderstandes zwischen den Bauteilen mit und ohne Aluminium-Kathode wurde aufgrund des verwendeten Bauteillayouts vorhergesagt. Insbesondere die unterschiedlichen Größenordnungen des Abstandes zwischen den ITO-Elektroden und des Abstandes von Organik zu Aluminium betrug vier Größenordnungen. Daher ist die extrahierte Dotierabhängigkeit von R_p qualitativ konsistent mit den durchgeführten weiterführenden Materialuntersuchungen.

7.7.6 Ladungsträgerverteilung im Bauteil

Aus den Anpassungsparametern die in Abbildung 79 gezeigt sind kann für jede Dotierkonzentration die daraus resultierende räumliche Verteilung der Ladungsträger $p(x)$ innerhalb des Bauteils berechnet werden. Die Ergebnisse für HTM-B sowie für α -NPD sind in Abbildung 82 gezeigt.

Für das undotierte HTM-B fällt die Ladungsträgerkonzentration von der ITO-Anode, welche sich bei einer Position von 0 nm befindet, bis zur Aluminium-Kathode, welche sich bei der Position von 100 nm befindet, exponentiell ab. Mit zunehmender p-Dotierung krümmt sich der räumliche Verlauf der Ladungsträgerkonzentration nach oben. Von der Anode startend steigt der Wert von $p(x)$ zunächst an, durchläuft für eine p-Dotierung von 0,1 % ein Maximum bei etwa 30 nm und fällt daraufhin für zunehmende Schichtdicke wieder ab. Es bilden sich also durch die Dotierung Raumladungszonen an den Elektroden. Für weiter zunehmende Dotierungen sättigt die Ladungsträgerkonzentration in der Mitte des Bauteils, wobei zum einen der Sättigungswert mit zunehmender Dotierung ansteigt und sich zum anderen der Bereich in dem $p(x)$ konstant verläuft verbreitert. Der Anstieg des Sättigungswertes ist in der Detailansicht der jeweiligen Abbildung nochmal vergrößert dargestellt. Ab einer Dotierung von etwa

HTM-B



α -NPD

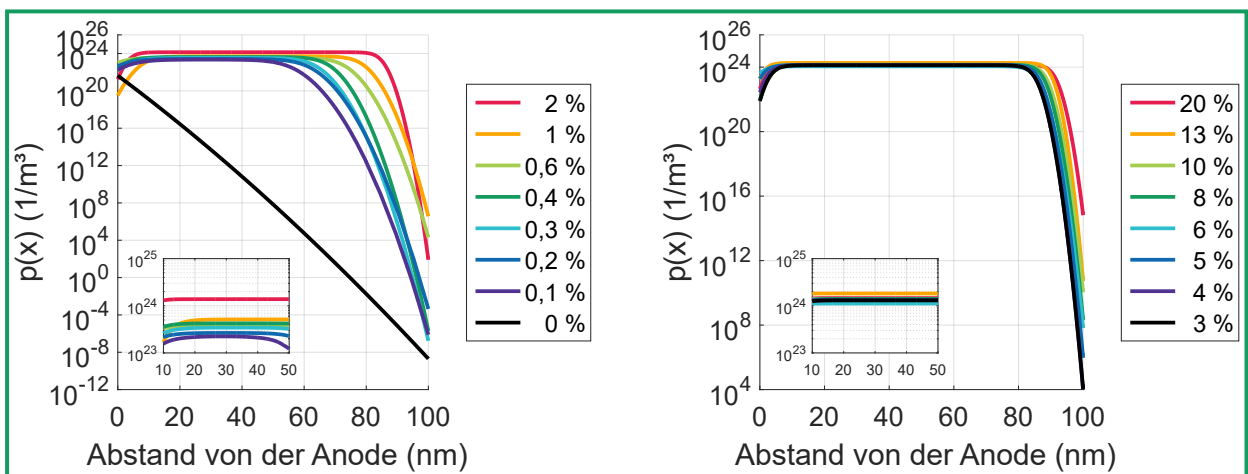


Abbildung 82: Räumliche Ladungsträgerverteilungen aus den extrahierten Anpassungsparametern aus Abbildung 79. Die Ergebnisse für HTM-B sind in der oberen Reihe abgebildet, die Ergebnisse für α -NPD sind in der unteren Reihe gezeigt.

1 % verbreitert sich der Sättigungsbereich in der Mitte des Bauteils nicht mehr. Die Ladungsträgerkonzentration an der Anode steigt jedoch weiterhin mit zunehmender Dotierung an, zeitgleich verringert sich die Breite der Raumladungszonen an der Anode. Für eine Dotierung von 20 % ist der Verlauf von $p(x)$ fast vollkommen symmetrisch.

Die Diskussion der Anpassungsparameter aus Abbildung 79 hat gezeigt, dass die Anzahl der ionisierten Akzeptormoleküle N_A zunächst ansteigt und für HTM-B ab einer Dotierung von etwa 1 % auf einen Wert von $2 \cdot 10^{23} \text{ 1/m}^3$ sättigt. Dieser Wert entspricht dem Sättigungswert von $p(x)$ im Inneren des Bauteils. Die Barriere Δ_{ITO} wirkt sich auf den Wert der Ladungsträgerkonzentration an der Anode aus. Durch Schwankungen in diesem Wert schwankt auch der Wert $p(0)$: Für eine Dotierung von 2 % ist die Ladungsträgerkonzentration beispielsweise deutlich höher als für die anderen Kurven, da hier auch für die Barriere Δ_{ITO} der geringste Wert aller Dotierkonzentrationen für HTM-B extrahiert wurde. Im Rahmen der Schwankungen der Anpassungsparameter bleibt die Ladungsträgerkonzentration $p(0)$ konstant. Nicht konstant mit variierender Dotierkonzentration bleiben die Ladungsträgerkonzentration an der Aluminium-Organik-Grenzfläche sowie die Breite der Raumladungszone an dieser Grenzfläche: Durch den Abfall der Barriere Δ_{Al} nimmt die Ladungsträgerkonzentration $p(100 \text{ nm})$ zu, zeitgleich verringert sich die Breite der Raumladungszone. Da die Barriere Δ_{Al} bei einer Dotierkonzentration von 1 % einen Herstellungsbedingten Anstieg aufweist, verringert sich auch die Ladungsträgerkonzentration bei dieser Dotierkonzentration. Sowohl die Beweglichkeit μ als auch der Parallelwiderstand R_p haben keinen Einfluss auf die räumliche Verteilung der Ladungsträger innerhalb des Bauteils.

Die Trends, die für HTM-B beobachtet wurden, sind auch für α -NPD zu erkennen, wobei sich der Einfluss der p-Dotierung insbesondere bei niedrigen Dotierungen im Detail deutlich unterscheidet.

Die Ladungsträgerkonzentration des undotierten α -NPD fällt ebenfalls exponentiell von der Anode mit zunehmender Schichtdicke ab. Bei einer Dotierkonzentration von 0,1 % ist der Verlauf von $p(x)$ jedoch bereits deutlich gekrümmter als im Vergleich zu HTM-B: Während die Ladungsträgerkonzentration von HTM-B lediglich ein Maximum durchläuft, sättigt die Ladungsträgerkonzentration für α -NPD bereits zwischen 15 nm und 50 nm innerhalb des Bauteils. Dieses Verhalten war für HTM-B erst ab einer Dotierung von 0,4 % zu erkennen. Mit zunehmender Dotierung steigt der Sättigungswert von $p(x)$ im Inneren des Bauteils bis zu einer Dotierung von 2 % auf einen Wert von $2 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$ an. Parallel dazu steigt auch für α -NPD der Wert der Ladungsträgerkonzentration bei 100 nm an und die Breite der Raumladungszone verringert sich. Bei einer Dotierkonzentration von 20 % ist der Wert der Ladungsträgerkonzentration an der Organik-Aluminium-Grenzfläche mit 10^{16} 1/m^3 deutlich geringer als an der ITO-Organik-Grenzfläche mit 10^{22} 1/m^3 .

Wie in Abbildung 79 gezeigt unterliegen auch die aus der Anpassung der Impedanzspektren extrahierten Werte für die Barriere Δ_{ITO} der Bauteile mit α -NPD Schwankungen. Dadurch unterliegt auch der Wert $p(0)$ für die Bauteile mit α -NPD Schwankungen. Durch den nahezu konstanten Verlauf der Injektionsbarriere Δ_{ITO} für die Löcher verläuft auch die Ladungsträgerkonzentration an der ITO Elektrode im Hinblick auf die Dotierkonzentration konstant. Der Anstieg der Anzahl ionisierter Akzeptormoleküle N_A spiegelt sich innerhalb des Sättigungsbereiches im mittleren Bereich der Bauteile wieder. Wie aus Abbildung 79 ersichtlich liegt dieser Wert rund eine Größenordnung höher als für HTM-B. Da die Barriere an der Aluminium-Organik-Grenzfläche bei einer Dotierung von 20 % mit etwa 1,0 eV deutlich größer ist als bei der gleichen Dotierkonzentration für HTM-B, ist auch die Ladungsträgerkonzentration für die

Bauteile mit α -NPD deutlich geringer. Auch hier hat die Lochbeweglichkeit μ sowie der Wert des Parallelwiderstandes R_p keinen Einfluss auf die räumliche Verteilung der Ladungsträger innerhalb des Bauteils. Die Dotierabhängigkeit der räumlichen Verteilung der Ladungsträger innerhalb des Bauteils kann also durch die extrahierten Anpassungsparameter erklärt werden. Wie passen diese Ergebnisse nun zu der Dotierabhängigkeit der Kapazität bei null Volt? Wie in Abbildung 38 ersichtlich wird, steigt die Kapazität bei null Volt für eine Frequenz von 2,2 kHz für HTM-B ab einer Konzentration von 1 % merkbar an, durchläuft bei 6 % ein Maximum und fällt daraufhin für weiter zunehmende Dotierkonzentrationen wieder steil ab. Mit Hilfe des Mott-Schottky-Modells konnte der Anstieg der Kapazität mit zunehmender Dotierung durch die Reduzierung der Breite der Raumladungszonen an den Elektroden erklärt werden [Lee+12c; Lee+12a; Pah+13]. Diese Erklärung ist auch im Einklang mit den hier gezeigten Ergebnissen, mit zunehmender Dotierung reduziert sich insbesondere an der Aluminium-Organik-Grenzfläche die Breite der Raumladungszone. Aus Abbildung 82 wird jedoch deutlich, dass sich diese Breite ab einer Dotierung von etwa 5 % im Rahmen der Schwankungen nicht mehr weiter verringert. Der Abfall der Kapazität für höhere Dotierungen kann mit dem Mott-Schottky-Modell nicht erklärt werden. Für ansteigende Dotierkonzentrationen reduziert sich jedoch die Injektionsbarriere Δ_{Al} weiterhin. Ähnliche Beobachtungen können innerhalb der Ergebnisse für die Bauteile mit α -NPD gemacht werden. Hier verringert sich die Breite der Raumladungszone an der Aluminium-Organik-Grenzfläche bis zu einer Dotierkonzentration von etwa 8 %, darüber hinaus verändert sich nur noch die Injektionsbarriere für Löcher an der Organik-Aluminium-Grenzfläche. Daher kann aus den berechneten Verläufen der Ladungsträger innerhalb der Bauteile für HTM-B und α -NPD folgender Zusammenhang festgehalten werden: Der Anstieg in der Dotierkonzentrationsabhängigkeit der Kapazität bei null Volt kann für beide Materialien durch die Verringerung der Breite der Raumladungszone an der Aluminium-Organik-Grenzfläche erklärt werden. Der Abfall der Kapazität für weiter ansteigende Dotierkonzentrationen korreliert mit einem Abfall der Injektionsbarriere Δ_{Al} für Löcher. Durch den damit verbundenen Anstieg der Lochkonzentration wird die räumliche Verteilung der Ladungsträgerkonzentration symmetrischer, was mit einem Abfall der Kapazität für hohe Dotierungen korreliert. Je symmetrischer der Verlauf von $p(x)$ innerhalb des Bauteils ist, desto stärker fällt die Kapazität ab. Für HTM-B ist die Ladungsträgerkonzentration bei einer Dotierkonzentration von 20 % und einer Position von 100 nm fast identisch zu dem Wert bei 0 nm, bei α -NPD ist der Wert bei 100 nm deutlich geringer als bei 0 nm. Die Kapazität von HTM-B hat im Vergleich zu α -NPD bei einer Dotierkonzentration von 20 % wieder den Wert des undotierten Materiales erreicht. Dieser Vergleich legt nahe, dass die Dotierabhängigkeit der Kapazität bei null Volt maßgeblich durch den räumlichen Verlauf $p(x)$ bestimmt ist. Um dieser Vermutung genauer nachzugehen wird das theoretische Modell daher in Bezug auf die Abhängigkeit der Kapazität von dem räumlichen Verlauf der Ladungsträgerkonzentration $p(x)$ genauer diskutiert.

7.8 Mikroskopische Interpretation der Impedanz bei null Volt

In diesem Abschnitt wird anhand des numerischen Modelles für null Volt diskutiert, wie die Impedanzspektren bei null Volt in Bezug auf die Verteilung der Ladungen innerhalb des Bauteils interpretiert und analysiert werden können.

7.8.1 Analytische Interpretation und Dotierkonzentrationsabhängigkeit von $Z(\omega)$ und C_{0V}

Der Vergleich der angepassten Impedanzspektren bei null Volt für die Bauteile mit HTM-B und α -NPD haben gezeigt, dass die Dotierabhängigkeit des Realteils, des Imaginärteils sowie der Kapazität als Funktion der Frequenz bei null Volt durch den räumlichen Verlauf der Ladungsträgerdichte im Bauteil erklärt werden kann. In Gleichung (58) wurde bereits gezeigt, dass die Impedanz bei null Volt maßgeblich durch zwei Beiträge beeinflusst werden kann: Einer differentiellen Leitfähigkeit $e\mu p(x)$ und einer differentiellen Kapazität $i\omega\epsilon\epsilon_0$. Im folgenden wird mit Hilfe eines mathematischen Tricks ein formaler Ausdruck hergeleitet, mit dem die Reaktion eines Bauteils in Bezug auf die Impedanz bei null Volt beschrieben werden kann.

Dafür wird zunächst die *äquivalente Ladungsträgerdichte* $p^*(\omega) = \frac{\omega\epsilon\epsilon_0}{e\mu}$ eingeführt. Diese entspricht in ihrer Einheit einer Ladungsträgerdichte, welche jedoch von der Frequenz und der Ladungsträgerbeweglichkeit abhängt. Mit Hilfe dieser Substitution kann die Integration in Gleichung (56) über die räumliche Koordinate x auf eine Integration entlang der Ladungsträgerdichte p umformuliert werden

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= \frac{1}{A} \int_X \frac{1}{e\mu p(x) + i\omega\epsilon\epsilon_0} dx \\ &= \frac{1}{A} \int_p \underbrace{\frac{1}{p'(x)}}_{\rho(p)} \frac{1}{e\mu p(x) + i\omega\epsilon\epsilon_0} dp \\ &= \frac{1}{A} \frac{1}{e\mu} \int_p \rho(p) \frac{1}{p + ip^*(\omega)} dp. \end{aligned} \quad (66)$$

Hier bezeichnet $\rho(p) = \frac{1}{p'(x)}$ die Dichtefunktion der räumlich verteilten Ladungsträgerkonzentration. Gleichung (66) verdeutlicht, dass die Impedanz $Z(\omega)$ direkt von der Ladungsträgerdichte p im Bauteil sowie deren Dichtefunktion $\rho(p)$ abhängt. Der Term $\frac{1}{p + ip^*(\omega)}$ wird dabei im mathematischen Sinne als Integralkern, oder auch Integraloperator, bezeichnet. Die Variablen p_{\min} und p_{\max} beschreiben in diesem Zusammenhang die kleinste und größte im Bauteil auftretende Ladungsträgerkonzentration (siehe Abbildung 83). Durch die Einführung der *äquivalenten Ladungsträgerdichte* p^* kann die Variation der Frequenz ω im Rahmen der Impedanzspektroskopie-Messung als eine variierende Ladungsträgerkonzentration interpretiert werden. Was ermöglicht diese alternative Darstellung nun hinsichtlich der Interpretation der Impedanz $Z(\omega)$?

Eine konventionelle Interpretation der Impedanz bezieht sich auf das Verhalten bei sehr kleinen und sehr großen Frequenzen. Bei niedrigen Frequenzen sind alle Ladungsträger mobil und können der externen angelegten AC-Spannung folgen. Der Realteil $\Re(Z(\omega))$ ist in diesem Frequenzbereich daher konstant und der Imaginärteil $-\Im(Z(\omega))$ proportional zu ω . Das Bauteil verhält sich wie ein leitfähiger Kondensator. Bei hohen Frequenzen können die Ladungsträger dem externen AC-Signal aufgrund ihrer endlichen Beweglichkeit nicht folgen und das Bauteil verhält sich wie ein Plattenkondensator, indem sich der organische Halbleiter zwischen den Elektroden wie ein Dielektrikum verhält. Der Realteil $\Re(Z(\omega))$ verläuft hier proportional zu $1/\omega^2$ und der Imaginärteil $-\Im(Z(\omega))$ ist proportional zu $1/\omega$. Diese Abhängigkeiten sind schematisch in der rechten Seite von Abbildung 83 skizziert.

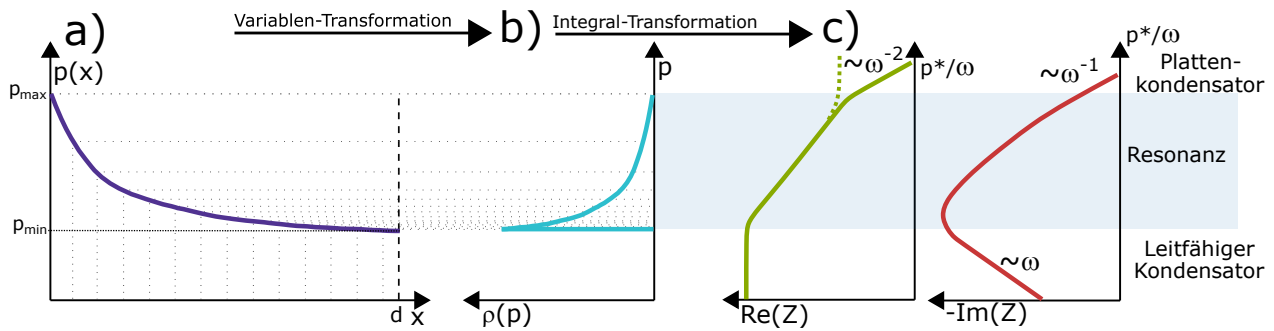


Abbildung 83: Schematische Darstellung der mikroskopischen Interpretation der komplexen Impedanz bei null Volt. Durch die Variablentransformation wird die Impedanz $Z(\omega)$ nicht mehr hinsichtlich der räumlichen Variable x berechnet, sondern hinsichtlich der Ladungsträgerdichte p . **a)** Eine exemplarische Ladungsträgerdichteverteilung innerhalb einer MIM-Diode. Jeder Ortskoordinate kann eine Ladungsträgerdichte $p(x)$ zugeordnet werden. Die Projektion dieser Verteilung auf die p -Achse entspricht der Dichtefunktion $\rho(p)$ (**b**). Diese Verteilung hat nach Gleichung (66) einen direkten Einfluss auf den frequenzabhängigen Verlauf der Impedanz (**c**). Real- sowie Imaginärteil weisen für kleine und große Frequenzen ein für leitfähige beziehungsweise Plattenkondensatoren typische Frequenzabhängigkeit auf. Sobald $p(x)$ und $p^*(\omega)$ vergleichbar sind, weisen Real- und Imaginärteil eine von Plattenkondensator abweichende Frequenzabhängigkeit auf. Der Realteils sättigt bei Anwesenheit eines parasitären Serienwiderstandes für hohe Frequenzen auf einen konstanten Wert, was durch die grüne gestrichelte Linie angedeutet ist.

Der im Rahmen von Gleichung (66) hergeleitete Ansatz verfeinert diese konventionelle Interpretation. Die Interpretation des Integrals der Impedanz $Z(\omega)$ nach Gleichung (66) ist schematisch in der linken Seite von Abbildung 83 für eine beliebige räumliche Verteilung der Ladungsträger $p(x)$ gezeigt. Für die Integration von $p(x)$ werden infinitesimal kleine und äquidistante Elemente x verwendet, welche durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet sind. Die mathematische Umformulierung des Integrals in Gleichung (66) entspricht anschaulich einer Projektion der Häufigkeit der im Bauteil auftretenden Ladungsträgerdichten auf die p -Achse. Abbildung 83 b) zeigt schematisch $\rho(p)$, also die Dichte der Ladungsträger für die vorgegebene Verteilung $p(x)$. Die Integraltransformation bedeutet anschaulich, dass sich die Variable nach der das Integral gelöst wird, ändert. Der Real- und Imaginärteil hängen somit direkt von der Dichtefunktion $\rho(p)$, $p(x)$ und $p^*(\omega)$ ab. Da die äquivalente Ladungsträgerdichte direkt von der Frequenz ω abhängt, stellt die Frequenz ω dadurch ein Äquivalent zu der Ladungsträgerdichte $p(x)$ dar. Dadurch kann eine Veränderung von ω und der Einfluss auf die Impedanz $Z(\omega)$ gleichbedeutend mit einer Veränderung der Ladungsträgerdichte beziehungsweise einer Veränderung der räumlichen Verteilung der Ladungen $p(x)$ angesehen werden. Insbesondere wenn der Wert von $p^*(\omega)$ vergleichbar zu der Ladungsträgerdichte $p(x)$ im Bauteil ist, weisen sowohl Real- als auch Imaginärteil eine Frequenzabhängigkeit auf, die vom Verhalten des idealen Plattenkondensators abweicht: Wenn $p^*(\omega)$ kleiner als p_{\min} ist, dann verhält sich das Bauteil wie ein leitfähiger Kondensator. Sobald $p^*(\omega)$ größer als p_{\max} ist, verhält sich das Bauteil wie ein Plattenkondensator. Sobald $p^*(\omega)$ eine vergleichbare Größenordnung zu $\rho(p)$ besitzt, ist $p^*(\omega)$ in Resonanz mit $p(x)$ und die Impedanz besitzt eine einzigartige Frequenzabhängigkeit die durch die Dichtefunktion $\rho(p)$ bestimmt ist. Die eingeführte Größe $p^*(\omega)$ kann also wie eine Art Sensor interpretiert werden, der durch Variation der Frequenz ω die Dichte von $p(x)$ spektroskopiert

und auf die Frequenzachse projiziert. Dieser mathematische Zusammenhang verbindet die Frequenzabhängigkeit der Impedanz $Z(\omega)$ direkt mit der räumlichen Verteilung der Ladungsträger $p(x)$.

Durch die mathematische Umformulierung von Gleichung 56 konnte eine direkte Abhängigkeit der Impedanz von der räumlichen Verteilung der Ladungsträgerkonzentration $p(x)$ hergeleitet werden. Da die Kapazität des Bauteils wiederum aus dem Real- und Imaginärteil der Impedanz nach

$$C(\omega) = -\frac{1}{\omega} \frac{\Im[Z(\omega)]}{\Re(Z(\omega))^2 + \Im(Z(\omega))^2}. \quad (67)$$

berechnet werden kann, bedeutet das, dass auch die Kapazität eine Funktion von $p(x)$ ist. Das heißt, die Kapazität bei null Volt hängt, nach dem mathematischen Formalismus dieser Arbeit, nicht nur von der Frequenz, sondern auch von der Ladungsträgerkonzentration $p(x)$ im Bauteil ab. In diesem Abschnitt wird daher der Mechanismus hinter der Dotierkonzentrations-Abhängigkeit der Kapazität bei null Volt diskutiert.

Der Anstieg der Kapazität bei null Volt wird in der Literatur durch die Bildung von Raumladungszonen an den Kontakten diskutiert, welche einen zusätzlichen Beitrag zu der geometrischen Kapazität des Bauteils liefert und diese vergrößert [Lee+12c; Lee+12a; Tie+18]. Dies ist im Einklang mit den hier präsentierten Ergebnissen, da aus Abbildung 82 deutlich hervorgeht, dass sich Raumladungszonen an den Kontakten bilden. Darüber hinaus kann ein mathematischer Ausdruck hergeleitet werden, welcher die Kapazität bei null Volt in direkter Abhängigkeit von dem Verlauf von $p(x)$ beschreibt. Ausgehend von Gleichung (58) für die Impedanz $Z(\omega)$ können durch eine komplex-konjugierte Erweiterung explizite Terme für den Real- und Imaginärteil der Impedanz hergeleitet werden:

$$\Re[Z] = \frac{1}{A} \int_0^d \frac{e\mu p}{e^2\mu^2 p(x)^2 + \omega^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2} dx \quad (68)$$

$$\Im[Z] = -\frac{1}{A} \int_0^d \frac{\omega \epsilon \epsilon_0}{e^2\mu^2 p(x)^2 + \omega^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2} dx. \quad (69)$$

Aus diesen Ausdrücken und in Kombination mit Gleichung (67) kann theoretisch die Kapazität $C(\omega, p(x))$ berechnet werden. Durch die auftretenden Integrale im Real- und Imaginärteil können in der Regel jedoch keine analytischen Lösungen gefunden werden. Daher wird im folgenden eine Grenzwertbetrachtung für sehr kleine und sehr große Frequenzen durchgeführt. Für sehr kleine Frequenzen ist beispielsweise $p^*(\omega) = \frac{\omega \epsilon \epsilon_0}{e\mu} \ll p_{\min}$ und der kapazitive Anteil $\omega^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2$ ist vernachlässigbar klein gegenüber dem leitfähigen Anteil $e^2 \mu^2 p(x)^2$. Für hohe Frequenzen hingegen ist $p^*(\omega) = \frac{\omega \epsilon \epsilon_0}{e\mu} \gg p_{\max}$ und der leitfähige Anteil $e^2 \mu^2 p(x)^2$ kann gegenüber dem kapazitiven Anteil $\omega^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2$ vernachlässigt werden. Dadurch können die Ausdrücke für den Real- und Imaginärteil aus Gleichung (68) für die jeweiligen Grenzfälle von großen und kleinen Frequenzen vereinfacht werden, wobei die Integrale über $p(x)$, $\frac{1}{p(x)}$ und $\frac{1}{p(x)^2}$ bestehen bleiben. Um diese Integrale elegant zusammenzufassen, werden daher die in Tabelle 4 gezeigten Abkürzungen eingeführt. Das arithmetische Mittel \bar{p}_a (AM) stellt das Integral über $p(x)$ dar, das harmonische Mittel \bar{p}_h (HM) das Integral über $1/p(x)$ und das harmonische Mittel der Quadrate \bar{p}_s (HMOS) das Integral über $1/p(x)^2$. Die, unter Verwendung der entsprechenden Abkürzungen, resultie-

Arithmetisches Mittel \bar{p}_a	Harmonisches Mittel \bar{p}_h	Harmonisches Mittel der Quadrate \bar{p}_s
AM	HM	HMOS
$\frac{1}{d} \int_0^d p(x) dx$	$\frac{d}{\int_0^d \frac{1}{p(x)} dx}$	$\sqrt{\frac{d}{\int_0^d \frac{1}{p(x)^2} dx}}$

Tabelle 4: Definition des arithmetischen Mittels (AM), des harmonischen Mittels (HM) und des harmonischen Mittels der Quadrate (HMOS) der räumlichen Ladungsträgerverteilung $p(x)$. Die Abkürzungen werden in Zusammenhang der Grenzfälle für die Impedanz $Z(\omega)$ im Rahmen von Tabelle 5 verwendet.

renden analytischen Ausdrücke für den Real- und Imaginärteil als auch für die Kapazität nach Gleichung (67) sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Für hohe Frequenzen ist $p^*(\omega)$ sehr viel größer als die maximale Ladungsträgerkonzentration p_{\max} innerhalb des Bauteils. Hier ist der Realteil der Impedanz proportional zu $1/\omega^2$ und der Wert hängt maßgeblich von dem AM der Ladungsträgerkonzentration innerhalb des Bauteils ab. Der negative Imaginärteil der Impedanz ist wiederum proportional zu $1/\omega$ und unabhängig von der Ladungsträgerkonzentration innerhalb des Bauteils, da die Ladungsträger dem schnellen AC-Signal nicht folgen können. Die Kapazität des Bauteils entspricht genau der geometrischen Kapazität C_{geo} , das Bauteil verhält sich für hohe Frequenzen also wie ein Plattenkondensator. Für niedrige Frequenzen hingegen ist $p^*(\omega)$ vernachlässigbar klein im Vergleich zu der kleinsten Ladungsträgerkonzentration p_{\min} innerhalb des Bauteils, wodurch sich im Vergleich zu dem Grenzfall der hohen Frequenzen die Abhängigkeiten von dem Verlauf der Ladungsträgerkonzentration $p(x)$ im Bauteil als auch von der Frequenz ω ändert. Der Realteil ist beispielsweise unabhängig von der Frequenz ω und ist maßgeblich durch das HM der Ladungsträgerkonzentration innerhalb des Bauteils bestimmt. Der negative Imaginärteil ist proportional zu der Frequenz ω und hängt von dem HMOS der Ladungsträgerkonzentration ab. Der analytische Ausdruck für die Kapazität kann dann nach Gleichung (67) berechnet werden und entspricht der geometrischen Kapazität C_{geo} multipliziert mit dem Faktor $\left(\frac{\bar{p}_h}{\bar{p}_s}\right)^2$. Das heißt der Wert der Kapazität bei null Volt hängt für kleine Frequenzen von dem Verhältnis der Integrale von $1/p(x)$ sowie $1/p(x)^2$ ab.

Im Falle einer räumlich konstanten Ladungsträgerkonzentration $p(x)$ innerhalb des Bauteils konvergie-

	$p^*(\omega) \ll p_{\min}$ Leitfähiger Kondensator	$p^*(\omega) \gg p_{\max}$ Plattenkondensator
$\Re[Z]$	$\frac{d}{A} \frac{1}{e\mu\bar{p}_h}$	$\frac{d}{A} \frac{e\mu\bar{p}_a}{\omega^2\epsilon^2\epsilon_0^2}$
$\Im[Z]$	$-\frac{d}{A} \frac{\omega\epsilon\epsilon_0}{e^2\mu^2\bar{p}_s^2}$	$-\frac{d}{A} \frac{1}{\omega\epsilon\epsilon_0}$
$C(\omega)$	$\epsilon\epsilon_0 \frac{A}{d} \left(\frac{\bar{p}_h}{\bar{p}_s}\right)^2$	$\epsilon\epsilon_0 \frac{A}{d}$

Tabelle 5: Analytische Ausdrücke für den Real- und Imaginärteil der Impedanz $Z(\omega)$ und die Kapazität $C(\omega)$ für die Grenzfälle von kleinen und großen äquivalenten Ladungsträgerdichte $p^*(\omega)$ beziehungsweise Frequenzen. Die Ladungsträgerkonzentrationen p_{\min} und p_{\max} beziehen sich auf die Werte aus Abbildung 83 a). Für mittlere Frequenzen beziehungsweise im Resonanzbereich findet ein Übergang für die Grenzfälle statt. Im folgenden werden die Abkürzungen \bar{p}_a (arithmetisches Mittel), \bar{p}_h (harmonisches Mittel) und \bar{p}_s (harmonisches Mittel der Quadrate) verwendet, deren Definitionen in Tabelle 4 zu finden sind.

ren das AM, das HM sowie das HMOS zu dem selben Wert p . In diesem Fall ist das Verhältnis $\frac{\bar{p}_h}{\bar{p}_s}$ genau 1 und sowohl die Kapazität bei niedrigen Frequenzen als auch die Kapazität bei hohen Frequenzen entsprechen der geometrischen Kapazität. Sobald die Ladungsträgerkonzentration innerhalb des Bauteils räumlich verteilt ist, hängt die Kapazität bei niedrigen Frequenzen stark von den unterschiedlichen Mittelwerten der Ladungsträgerkonzentration ab. Für $p > 0$ können dennoch folgende allgemein gültige Trends schlussgefolgert werden: Durch die Integration des Kehrwertes $1/p(x)$ reagiert das HM deutlich sensibler auf kleine Ladungsträgerkonzentrationen als das AM. Daher ist das HM immer kleiner als das AM. Der Vergleich des HM mit dem HMOS zeigt, dass das HMOS durch die Integration des Kehrwertes des Quadrats $1/p(x)^2$ nochmals sensibler auf kleine Werte der Ladungsträgerkonzentration reagiert. Das HMOS ist daher immer kleiner als das HM. Daher ist das Verhältnis $\frac{\bar{p}_h}{\bar{p}_s}$ in jedem Fall größer als eins, was bedeutet, dass im Falle einer räumlichen Verteilung der Ladungsträgerkonzentration innerhalb des Bauteils die Kapazität bei niedrigen Frequenzen in jedem Fall größer ist als die Kapazität bei hohen Frequenzen. Im Falle einer räumlich verteilten Ladungsträgerkonzentration ist die Kapazität bei niedrigen Frequenzen also immer größer als die geometrische Kapazität. Da es zwischen den beiden Grenzfällen einen kontinuierlichen Übergang geben muss, stellt der Bereich für mittlere Frequenzen den Übergangsbereich dar. Hier hängt die Frequenzabhängigkeit maßgeblich von der Dichtefunktion $\rho(p(x))$ beziehungsweise von der Ladungsträgerkonzentration ab. Dieser Bereich entspricht in der Messung dem Frequenzbereich, in welchen in den Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien mehrere Plateaus aufgetreten sind. Das bedeutet die Kapazität wird bei mittleren Frequenzen durch die Verteilung der Ladungsträger, aufgrund der resultierenden Raumladungszonen an den Kontakten, bestimmt. Für niedrige Frequenzen können alle Ladungsträger dem externen AC-Signal folgen und die Kapazität des Bauteils ist gegenüber dem Plattenkondensator erhöht. Für hohe Frequenzen können die Ladungsträger dem AC-Signal nicht mehr folgen und das Bauteil verhält sich wie ein Plattenkondensator.

Anhand der extrahierten Ladungsträgerkonzentrationen aus Abbildung 82 und der Beweglichkeiten aus Abbildung 79 kann die Dotierkonzentrationsabhängigkeit der Kapazität nun qualitativ erklärt werden. Bei niedrigen Dotierungen ist p^* größer als die Ladungsträgerkonzentration p innerhalb des Bauteils. Die Bauteile, insbesondere mit HTM-B, verhalten sich wie Plattenkondensatoren. Sobald die Dotierkonzentration erhöht wird, wird auch die Ladungsträgerkonzentration p erhöht. Da gleichzeitig die Beweglichkeit μ der Materialien ansteigt, reduziert sich der Wert von p^* . Daher verändert sich das Plattenkondensator-ähnliche Verhalten und die Bauteile erreichen den Übergangsbereich zwischen niedrigen und hohen Frequenzen. Hier sind die Ladungsträgerkonzentration p und p^* in Resonanz, es treten daher im Realteil weitere Plateaus auf und im Imaginärteil bilden sich weitere Maxima aus, die sich zu höheren Frequenzen verschieben. Da sich starke Raumladungszonen an den Kontakten bilden hängt p sehr stark von der räumlichen Koordinate x ab, und das Verhältnis $\frac{\bar{p}_h}{\bar{p}_s}$ ist größer als eins. Daher steigt die Kapazität für niedrige Frequenzen über den Wert der geometrischen Kapazität C_{geo} an. Zusätzlich bilden sich Plateaus in der Kapazität aus, welche auf die Bildung von Raumladungszonen zurück schließen lässt. Mit einer weiteren Erhöhung der p-Dotierung und einer einhergehenden Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit erreichen die Bauteile dann den Bereich des leitfähigen Kondensators. Da sich durch den Abfall der Barriere Δ_{Al} die Raumladungszonen zurückbilden beziehungsweise diese weniger stark ausgebildet sind, nimmt die Abhängigkeit von p von der räumlichen Koordinate x wieder ab. Das Verhältnis $\frac{\bar{p}_h}{\bar{p}_s}$ nähert sich für hohe Dotierungen daher wieder dem Wert von eins an und die Kapazität nähert sich

wieder dem Wert der geometrischen Kapazität an. Dieser Trend wird für HTM-B innerhalb der betrachteten Dotierkonzentrationen beobachtet (siehe Abbildung 38) und auch die gemessenen Werte für die Kapazität bei null Volt für die Bauteile mit α -NPD folgen diesem Trend (siehe Abbildung 50). Betrachtet man die gemessenen Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien für HTM-B und α -NPD für kleine Dotierungen aus den Abbildungen 35 und 47 erkennt man deutlich, dass sich für beide Materialien zunächst ein Plateau bei niedrigen Frequenzen ausbildet. Hier steigt die Kapazität oberhalb des Werts der geometrischen Kapazität C_{geo} an, da sich die räumliche Verteilung der Ladungen innerhalb der Bauteile durch die p-Dotierung verändert. Für hohe Frequenzen gehen beide Materialien in den Bereich des Plattenkondensators über. Dieser Übergang liegt für α -NPD bei höheren Frequenzen als für HTM-B, da α -NPD eine deutlich höhere Beweglichkeit besitzt (siehe Abbildung 79). Für eine Dotierkonzentration von 2 % zeigt die gemessene Kapazität sowohl für HTM-B als auch für α -NPD eine zusätzliche Stufe, welche durch die starke Abhängigkeit von p von der Ortskoordinate x aufgrund der Ausbildung der Raumladungszonen erklärt werden kann. Diese Stufe in dem Frequenzverhalten der Kapazität verschwindet, sobald der räumliche Verlauf von $p(x)$ wieder konstanter wird. In anderen Publikationen wird der Ursprung dieses Plateaus bei niedrigen Frequenzen durch parasitäre Kapazitäten im Bauteillayout oder der AC-Anregung von Ladungsträgerfallen diskutiert [KR11b; Alt+16; Pah+13]. Tatsächlich kann eine aufgeweitete Zustandsdichte ein Plateau bei niedrigen Frequenzen erzeugen, wie die Parametervariationen im Anhang A zeigen. Daher kann der Einfluss von Ladungsträgerfallen auf die Frequenzabhängigkeit der Kapazität nicht ausgeschlossen werden. Es können aber auch ohne die Berücksichtigung von Ladungsträgerfallen alle Beobachtungen innerhalb der Bauteilkennlinien, die durch die Variation der Dotierung entstanden sind, qualitativ sowie quantitativ beschrieben und erklärt werden. Da die Dotierkonzentrationsabhängigkeit der Kapazität ausschließlich aus der Ortsabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration innerhalb des Bauteils erklärt werden kann, wird jede Rückkopplung von Ladungsträgerfallen auf den Verlauf von $p(x)$ auch einen Einfluss auf die Kapazität haben. Daher beinhaltet der Mechanismus, der hier diskutiert wurde, den Einfluss durch Ladungsträgerfallen indirekt und stellt eine Verallgemeinerung der bisher diskutierten Mechanismen für die Frequenzabhängigkeit der Kapazität dar.

7.9 Strom-Spannungs-Kennlinien

HTM-B

Um zu überprüfen, ob mit Hilfe der extrahierten Parameter neben der Kapazität auch die Dotierkonzentrationsabhängigkeit der Strom-Spannungs-Kennlinien korrekt wiedergegeben werden kann, wurden die Strom-Spannungs-Kennlinien mit den extrahierten Parametern aus der Analyse der Impedanzspektren von null Volt durchgeführt. Die Ergebnisse für HTM-B sind in Abbildung 84 gezeigt.

Innerhalb der Strom-Spannungs-Kennlinien ist ein deutlicher Anstieg der Stromdichte zu erkennen. Für kleine Dotierungen verlaufen die Kennlinien sehr steil und flachen mit zunehmender Dotierung ab. Dies spiegelt sich auch in dem Steigungsexponent β (vergleiche Gleichung (63)) wieder. Dieser nimmt mit zunehmender Dotierung ab und nähert sich dem Wert von eins an. Außerdem steigt die Symmetrie in der Spannungsabhängigkeit von β . All diese Trends wurden im Rahmen der Strom-Spannungs-Kennlinien beobachtet und werden durch die Simulation mit den extrahierten Parametern qualitativ korrekt beschrieben. Vergleicht man die berechneten Kennlinien quantitativ, wird deutlich, dass die Einsatzspannung innerhalb der simulierten Strom-Spannungs-Kennlinien für die Bauteile mit HTM-B

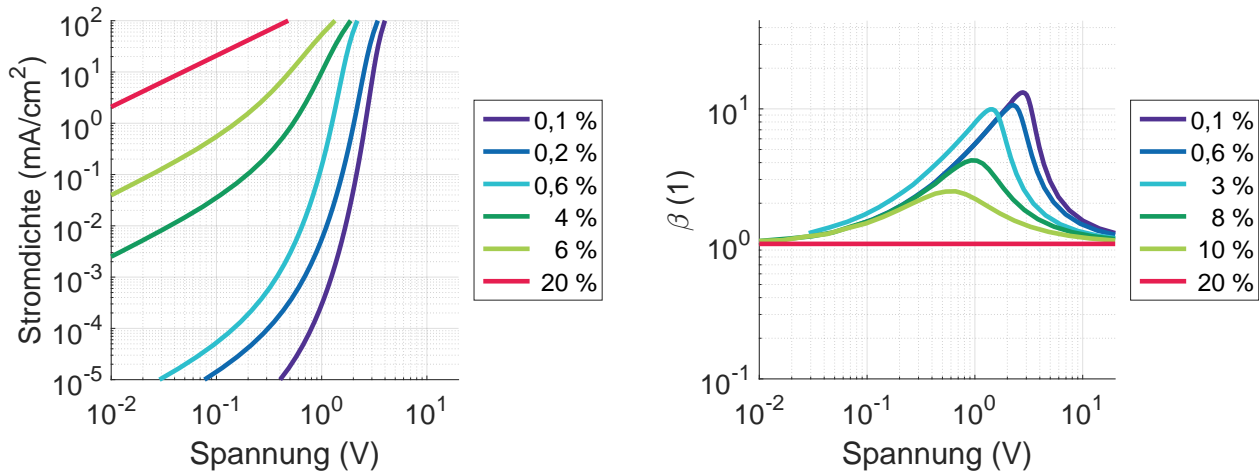


Abbildung 84: Simulation der Strom-Spannungs-Kennlinien sowie des Steigungsexponenten β mit den extrahierten Anpassungsparametern für HTM-B. Die Dotierabhängigkeit aus den gemessenen Kennlinien (siehe Abbildungen 29 und 31) wird qualitativ sehr gut wiedergegeben.

geringer sind als die gemessenen. So besitzt die gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie für eine Dotierung von 0,1 % beispielsweise eine Einsatzspannung von etwa 2 V wohingegen die Einsatzspannung der simulierten Kennlinie bei weniger als 1 V liegt. Auch die berechnete Steigung ist deutlich größer als die gemessene. Für die gemessenen Strom-Spannungs-Kurven betrug der Exponent β maximal acht, wohingegen der aus der Simulation ermittelte Wert über zehn ansteigt. Der simulierte Verlauf von β und insbesondere die Werte größer als zwei spiegelt genau wie die Messung wieder, dass hier der Stromfluss durch die Injektion limitiert ist. Für höhere Dotierungen ist die Leitfähigkeit so stark erhöht, dass β den Wert eins annimmt und ein ohmsches Verhalten im Bauteil vorliegt.

Um eine bessere Übereinstimmung zu erreichen könnten die Strom-Spannungs-Kennlinien mit in die Anpassung einbezogen werden. Da in der Analyse aber die Beweglichkeit bei null Volt extrahiert wurde und bereits ausführlich diskutiert wurde, dass dieser Wert von der Beweglichkeit im Betrieb des Bauteils abweicht, ist es wahrscheinlicher, dass der Grund hier liegt: Um die feldabhängigkeit der Beweglichkeit zu berücksichtigen müsste ein Beweglichkeitsmodell verwendet werden, welches diesen Effekt berücksichtigt. Auch der Einfluss einer aufgeweiteten Zustandsdichte könnte für die Kennlinien im Betrieb höher sein, da sich, wie in Abbildung 20 dargestellt, die energetische Position der Fermiverteilung durch das Anlegen einer Spannung ändert. Die Fermiverteilung bewegt sich mit angelegter Spannung entlang der Zustandsdichte. Eine aufgeweitete Zustandsdichte wird daher einen deutlichen Einfluss auf die Ladungsträgerdichte im Bauteil haben. Daher müsste sowohl eine feldabhängige Beweglichkeit als auch eine aufgeweitete Zustandsdichte mitberücksichtigt werden, um die quantitative Beschreibung der Strom-Spannungs-Kennlinien zu verbessern. Trotz des vereinfachten Modelles kann trotzdem eine qualitativ sehr gute Beschreibung für die Strom-Spannungs-Kennlinien erreicht werden.

α -NPD

Die Strom-Spannungs-Kennlinien inklusive des dazugehörigen Steigungsexponenten β für die extrahierten Parameter für α -NPD sind in Abbildung 85 gezeigt.

Der Anstieg der Stromdichte mit zunehmender Dotierung sowie das Abflachen der Kennlinien wird kor-

rekt wiedergegeben. Des Weiteren stimmt hier im Gegensatz zu HTM-B die Einsatzspannung der gemessenen und simulierten Kennlinien sehr gut überein. Der Vergleich zu den simulierten Kennlinien für HTM-B zeigt außerdem, dass die Kennlinien für α -NPD deutlich steiler verlaufen. Dies spiegelt auch die Spannungsabhängigkeit des Exponenten β wieder: Hier werden Werte von bis zu 45 erreicht. Die höhere Steigung resultiert u. a. aus der höheren Beweglichkeit von α -NPD im Vergleich zu HTM-B. Die Parameterextraktion aus Abbildung 79 hat gezeigt, dass insbesondere für niedrige Dotierkonzentrationen die Beweglichkeit von α -NPD um mehrere Größenordnungen größer ist als die von HTM-B. Die Symmetrie innerhalb der Spannungsabhängigkeit des Exponenten nimmt mit zunehmender Dotierung zu. Die simulierten Werte für den Exponenten β übersteigen die gemessenen Werte. Man erkennt jedoch auch deutlich, dass β selbst für hohe Spannungen für keine der gezeigten Dotierungen den Wert zwei erreicht. Das verdeutlicht nochmal, dass keines der Bauteile in dem betrachteten Messbereich Raumladungsbegrenzte Ströme aufweist. Die Werte von β die höher als zwei sind verdeutlichen, dass in diesem Bereich der Stromfluss durch die Injektion limitiert ist. Für höhere p-Dotierungen ist die Leitfähigkeit von α -NPD jedoch so stark erhöht, dass die Injektion zusätzlicher Ladungen nicht mehr notwendig ist.

7.10 Fazit

Im Rahmen dieses Kapitels wurden die experimentellen Ergebnisse der Strom-Spannungs-Kennlinien sowie der Impedanzspektroskopie von Bauteilen mit den Lochtransportmaterialien HTM-B und α -NPD vorgestellt, in denen die Dotierkonzentration variiert wurde. Innerhalb der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien hat sich dabei ein Maximum bei null Volt gebildet, welches mit steigender Dotierung zunächst zunimmt und für höhere Dotierkonzentrationen wieder abfällt. Um den Mechanismus dahinter besser zu verstehen, wurden zusätzliche Messungen der Impedanz bei null Volt durchgeführt. In den gemessenen Realteilen bildeten sich mit zunehmender p-Dotierung zusätzliche Plateaus aus, in den Imaginärteilen zusätzliche Maxima, welche sich mit zunehmender p-Dotierung zudem zu höheren Frequenzen verschiebten. Auch die Kapazität wies mit zunehmender p-Dotierung zusätzliche Plateaus bei mittleren Frequenzen auf. Um in diesem Zusammenhang den Einfluss der p-Dotierung auf die Permittivität zu

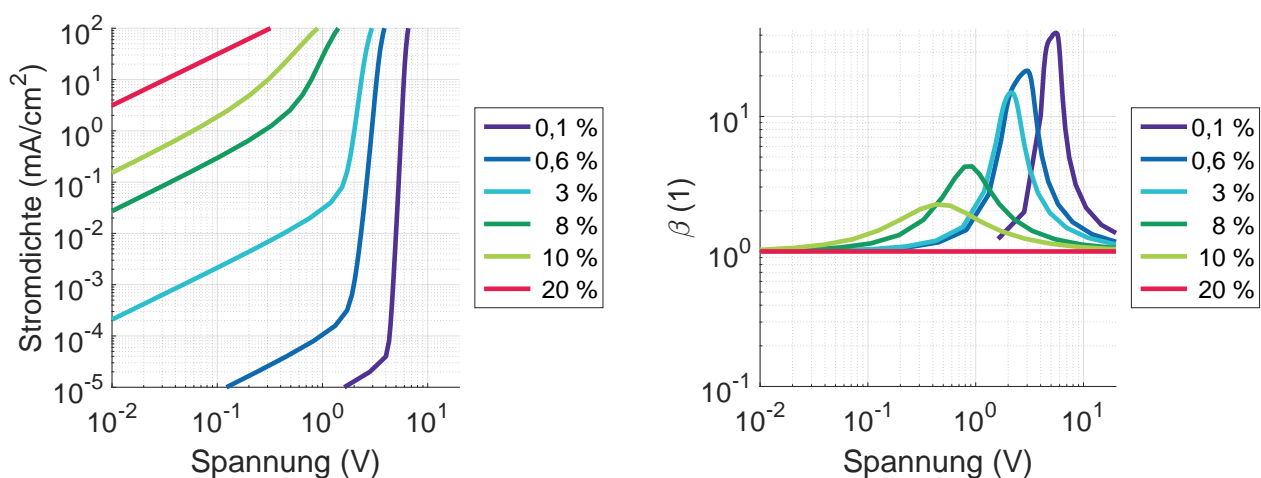


Abbildung 85: Simulation der Strom-Spannungs-Kennlinien sowie des Steigungsexponenten β mit den extrahierten Anpassungsparametern für α -NPD.

untersuchen, wurden zudem IR-Ellipsometrie-Messungen an den undotierten und p-dotierten Lochtransportmaterialien durchgeführt. Keine der Messung konnte die Dotierabhängigkeit der Kapazität bei null Volt jedoch vollständig erklären.

Die aus diesen Messungen gewonnen Impedanzspektren bei null Volt wurden daher in einem nächsten Schritt mit dem numerischen Modell angepasst. Aus dieser Anpassung wurden die Dotierabhängigkeit der Anzahl an ionisierten Akzeptormolekülen N_A , der Injektionsbarriere für Löcher an der ITO Anode Δ_{ITO} , der Injektionsbarriere an der Aluminium Kathode Δ_{Al} , der Lochbeweglichkeit μ sowie des Parallelwiderstandes R_p bestimmt. Die Simulationen und Messungen weisen eine sehr gute quantitative Übereinstimmung auf. Die Parameterextraktion hat u. a. gezeigt, dass sich die Ladungsträgerbeweglichkeit μ mit zunehmender p-Dotierung für beide Materialien um mehrere Größenordnungen erhöht und sich der Potentialunterschied der Raumladungszone an der Aluminium Grenzfläche verringert. Die Ergebnisse wurden u. a. mit UPS- und XPS-Messungen von dotierten und undotierten Schichten für HTM-B und α -NPD sowie in der Literatur bekannten Ergebnissen verglichen, wobei eine sehr gute Übereinstimmung festgestellt wurde. Zudem bilden sich mit zunehmender p-Dotierung Raumladungszonen an den Kontakten zu den Elektroden aus und der daraus resultierende Verlauf von $p(x)$ hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Impedanzspektren bei null Volt.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde das vorgestellte numerische Modell im nächsten Schritt genauer hinsichtlich der Abhängigkeit der Impedanz von $p(x)$ untersucht. Mit Hilfe einer mathematischen Umformulierung konnten ein Ausdruck hergeleitet werden, der die Reaktion der kapazitiven Anteile auf eine Frequenzänderung des AC-Signals in direkte Verbindung mit einer Änderung der Ladungsträgerverteilung $p(x)$ im Bauteil setzt. Die Frequenzabhängigkeit der Impedanz $Z(\omega)$ und die räumliche Verteilung der Ladungsträger innerhalb des Bauteils sind somit direkt miteinander verbunden. Hieraus konnten analytische Ausdrücke für den Real-, den Imaginärteil und die Kapazität bei null Volt für die Grenzfälle von niedrigen und hohen Frequenzen hergeleitet werden. Auch die Frequenzabhängigkeit der Kapazität konnte durch die Ausbildung der Raumladungszonen an den Kontakten sowie die sich verändernde Ladungsträgerbeweglichkeit aufgrund der zunehmenden p-Dotierung zurückgeführt werden. Anschließend konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe der extrahierten Parameter nicht nur die Dotierabhängigkeit der Kapazität bei null Volt korrekt beschrieben werden kann, sondern auch die Dotierabhängigkeit der Strom-Spannungs-Kennlinien für beide Materialien qualitativ korrekt wiedergegeben wird. Der Exponent β verdeutlichte in diesem Zusammenhang, für welche Dotierkonzentrationen der Stromfluss durch die Injektion begrenzt war und ab wann die Leitfähigkeit der Lochtransportmaterialien ausreichte um den Stromfluss ohne zusätzliche injizierte Ladungen zu tragen.

Teil IV.

Hole-Only-Bauteile – In-Operando-Betrachtungen

Das vorangegangene Kapitel hat gezeigt, dass bereits einschichtige Bauteile eine extrem große Informationsdichte aufweisen. Da OLEDs jedoch i. d. R. aus mehreren Schichten bestehen, wie beispielsweise den Injektions- und Transportschichten für Löcher und Elektronen, werden häufig zweischichtige Hole-Only-Bauteile aus Injektions- und Transportschicht untersucht. Diese Bauteile dienen dem grundlegenden Verständnis der Injektions- und Transporteigenschaften von Löchern und sind notwendig um die Effizienz der kompletten OLED besser zu verstehen. Daher widmet sich dieses Kapitel den Strom-Spannungs sowie Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien von Hole-Only-Bauteilen die aus einer p-dotierten Injektionschicht und einer undotierten Transportschicht bestehen.

Die Untersuchungen werden auf weitere in der Literatur bekannten Materialien ausgedehnt, welche zu Beginn vorgestellt werden. Anschließend wird anhand von Modellbauteilen der Übergang von dem einschichtigen dotierten Bauteil zu einem zweischichtigen Bauteil mit dotierter und undotierter Schicht experimentell untersucht. Die charakterisierten zweischichtigen Bauteile werden anschließend vergleichend diskutiert. Schließlich werden mit Hilfe des theoretischen Modells die elektrischen Bauteilkennlinien quantitativ beschrieben. Durch die Anpassung der elektrischen Kennlinien soll die Eignung des theoretischen Modells für zweischichtige Hole-Only-Bauteile im Betrieb überprüft werden.

8 Experimentelle Untersuchungen für Bauteile im Betrieb

8.1 Vorstellung der Lochtransportmaterialien

In den folgenden Abschnitten werden die in der Literatur bekannten Lochtransportmaterialien MTDATA, TCTA und TAPC vorgestellt, welche im Rahmen dieses Kapitels diskutiert werden. Es werden sowohl die Ergebnisse aus den Photoelektronenspektroskopie- wie auch den RIKEN-Messungen vorgestellt und vergleichend diskutiert. Die UPS-Messung der Lochtransportmaterialien TCTA und TAPC wurden von Markus Frericks am Clustertool des Innovation Lab in Heidelberg durchgeführt.

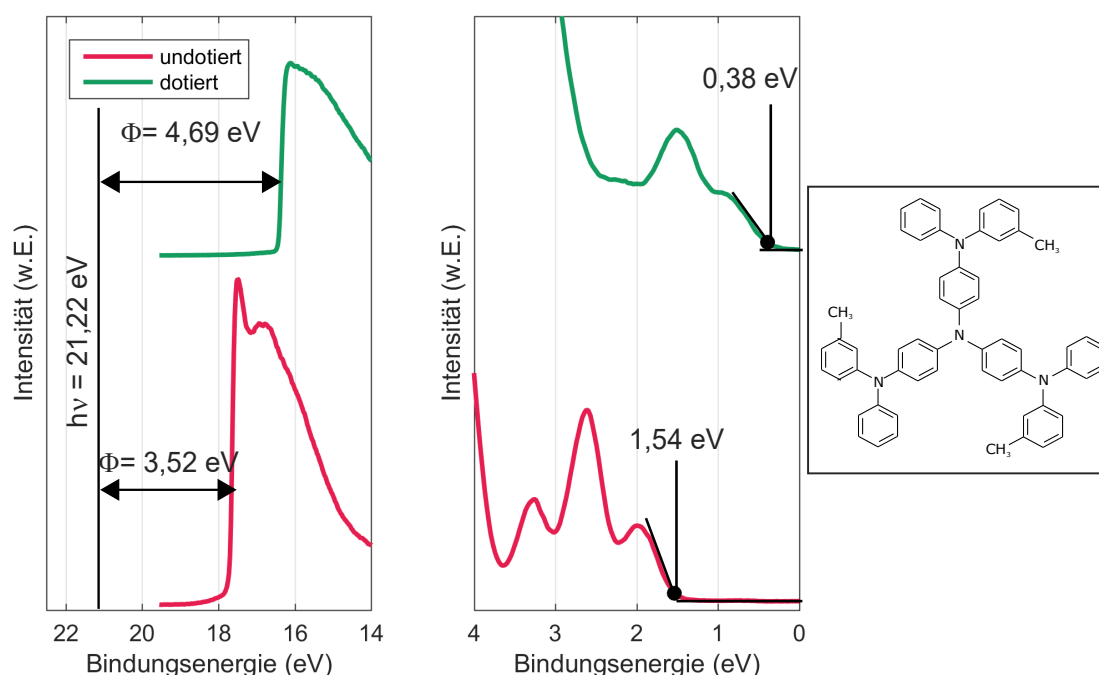


Abbildung 86: Chemische Strukturformel und UPS-Spektren von undotierten und p-dotierten MTDATA-Schichten. Die hier gewählte Dotierkonzentration beträgt 17,5 % und die Schichtdicke 20 nm. Durch die Verdampfung des P-Dotanden ist eine starke energetische Verschiebung innerhalb der Valenzbandspektren zu erkennen.

8.1.1 MTDATA

Eines der Lochtransportmaterialien, welches im Rahmen der zweischichtigen Hole-Only-Bauteile untersucht wurde, ist das Material 4,4',4''-Tris[(3-methylphenyl)phenylamino]triphenylamine (MTDATA) [Kuw+]. Die Leistungsdaten des Materials in OLEDs wurde 1994 von Kuwabara et al. vorgestellt, das Molekül ist in Abbildung 86 gezeigt und wird in der Literatur als *starburst*-Molekül bezeichnet. Es besitzt eine Glasübergangstemperatur T_g von 75°C und für Löcher eine Nullfeldbeweglichkeit von $4,79 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [Sta+99] und eine Beweglichkeit von $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einem elektrischen Feld von 10^5 V/cm [MS06].

Die UPS-Spektren von undotierten und p-dotierten MTDATA-Filmen sind in Abbildung 86 gezeigt. In Abbildung 89 sind die Ergebnisse in einem Andersondiagramm gezeigt. Die Dotierkonzentration betrug 17,5 % und die Schichtdicke 20 nm. Das Ionisationspotential von MTDATA beträgt 5,06 eV und wird durch die P-Dotierung nicht verändert. Die Austrittsarbeit erhöht sich jedoch durch die Dotierung von 3,52 eV auf 4,69 eV. Das Fermi-niveau für Löcher verringert sich durch die P-Dotierung deutlich.

8.1.2 TCTA

Ein weiteres Lochtransportmaterial, welches im Folgenden diskutiert wird, ist das Material 4,4',4''-Tris(N-carbazolyl)triphenylamine (TCTA) [Kuw+]. Aufgrund seiner sternförmigen Strukturformel, welche in Abbildung 87 gezeigt ist, wird es ebenfalls als *starburst*-Molekül bezeichnet. Die Glasübergangstemperatur von TCTA beträgt 151 °C. Bei einem elektrischen Feld von 10^5 V/cm weist TCTA eine Lochbeweglich-

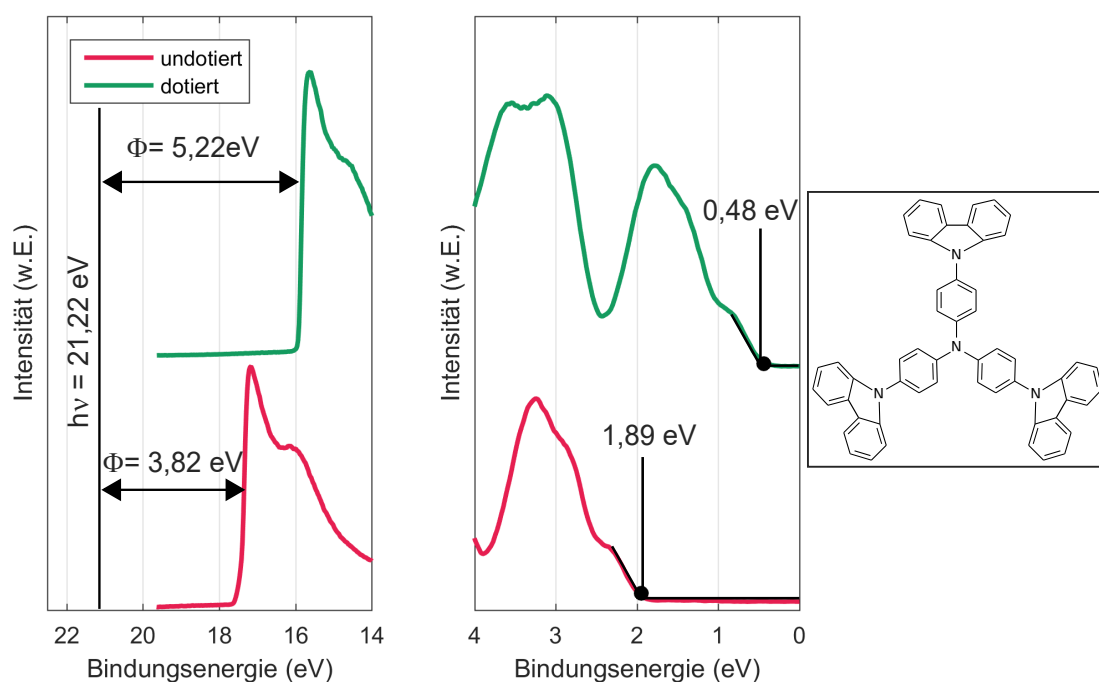


Abbildung 87: Chemische Strukturformel und UPS-Spektren von undotierten und p-dotierten TCTA-Filmen. Die hier gewählte Dotierkonzentration beträgt 10,7% und die Schichtdicke ca. 20 nm. Durch die Ko-Evaporation des P-Dotanden ist eine starke energetische Verschiebung innerhalb der Valenzbandspektren zu erkennen.

keit von $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf, welche im Vergleich zu MTDATA kleiner ist.

Die UPS-Spektren von p-dotierten und undotierten TCTA-Filmen sind in Abbildung 87 gezeigt, das Andersondigramm der Spektren ist in Abbildung 89 gezeigt. Die Schichtdicke betrug 20 nm und die Dotierkonzentration 10,7 %. Das Ionisationspotential des undotierten TCTA beträgt 5,70 eV und wird durch die P-Dotierung nicht verändert. Die Austrittsarbeit vergrößert sich von 3,82 eV auf 5,22 eV. Die energetische Verschiebung beträgt 1,40 eV.

8.1.3 TAPC

Das letzte im Rahmen dieser Untersuchungen verwendete Lochtransportmaterial ist 1,1-is[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane (TAPC) [Kal+00]. Es ist ebenfalls ein Triphenylamin-Derivat, besitzt jedoch im Gegensatz zu MTDATA und TCTA keine sternförmige Strukturformel, wie in Abbildung 88 gezeigt. Die Glasübergangstemperatur von TAPC beträgt 82°C [Vam+04]. Die Nullfeldbeweglichkeit von TAPC beträgt $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und ist damit deutlich größer als die von MTDATA und TCTA.

Die UPS-Spektren von dotierten und undotierten TAPC-Filmen sind in Abbildung 88 gezeigt. Die Schichtdicke betrug 20 nm und die Konzentration des P-Dotanden 10 %. Auch hier setzen sich die Trends, die bereits für MTDATA und TAPC beobachtet wurden, fort. Durch das p-Dotieren erhöht sich die Austrittsarbeit deutlich. Die Austrittsarbeit für das undotierte TAPC beträgt 3,53 eV, wohingegen sie für das p-dotierte TAPC 5,51 eV beträgt. Das Ionisationspotential des p-dotierten TAPC erhöht sich um 0,1 eV mit P-Dotierung. Die Veränderung bei den anderen Lochtransportmaterialien war mit 0,01 eV deutlich geringer. Da der Messfehler der UPS-Messung jedoch in der Größenordnung von 0,05 eV beträgt, liegt diese

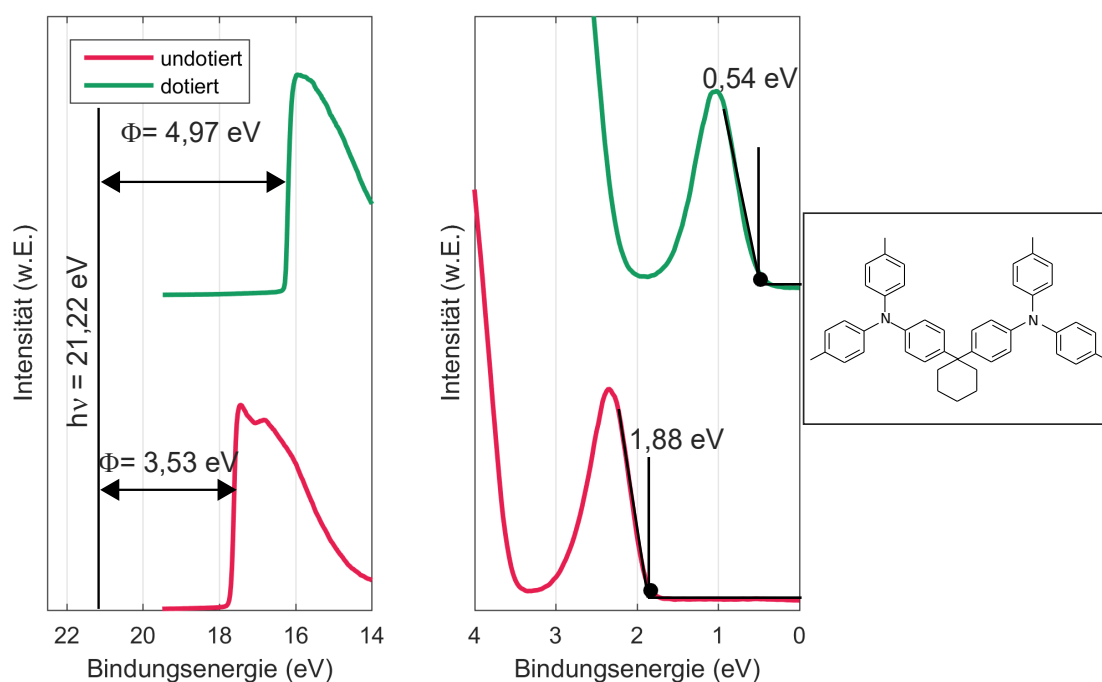


Abbildung 88: Chemische Strukturformel und UPS-Spektren von undotierten und dotierten TAPC. Die hier gewählte Dotierkonzentration beträgt 10,3 % und die Schichtdicke ca. 20 nm. Durch die Ko-Evaporation des Dotanden ist eine starke energetische Verschiebung innerhalb der Valenzbandspektren zu erkennen.

Abweichung noch im Rahmen der sich aus der Auswertung ergebenden Toleranz.

Abbildung 89 zeigt MTDATA, TCTA und TAPC vergleichend in einem Andersondiagramm. MTDATA besitzt mit 5,06 eV das geringste Ionisationspotential, das nächst größere Ionisationspotential besitzt TAPC mit 5,46 eV gefolgt von TCTA mit einem Wert von 5,71 eV. Da sich der Wert des Ionisationspotentials durch die Verdampfung des P-Dotanden um 0,1 eV erhöht hat, wurde an dieser Stelle der gemittelte Wert gewählt. Während die Austrittsarbeit der undotierten Lochtransportmaterialien von TAPC und MTDATA mit 3,53 eV beziehungsweise 3,52 eV fast gleich groß ist, ist dieser Wert für TCTA mit 3,82 eV am größ-

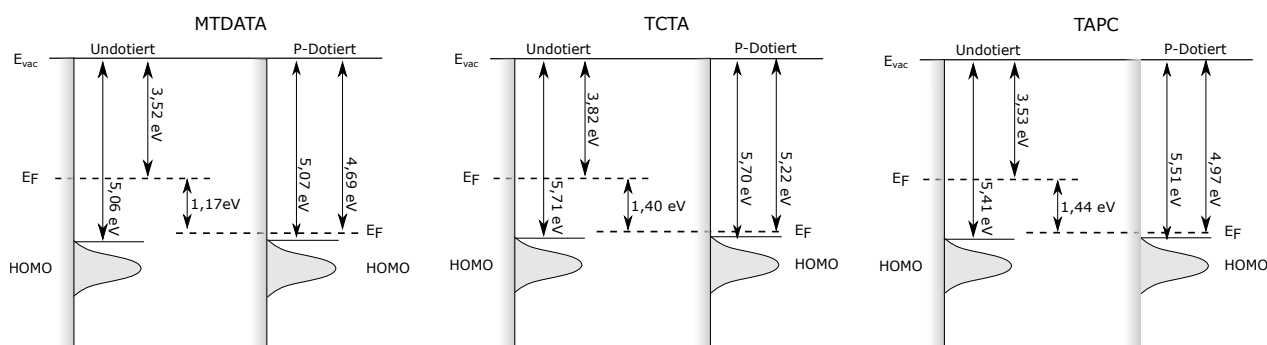


Abbildung 89: Andersondiagramm für das undotierte und p-dotierte MTDATA, TCTA und TAPC. MTDATA besitzt das kleinste Ionisationspotential der Lochtransportmaterialien, TAPC hingegen besitzt das größte Ionisationspotential. Durch die Ko-Evaporation des P-Dotanden verschiebt sich die Austrittsarbeit mit 1,44 eV für das Lochtransportmaterial TAPC am stärksten.

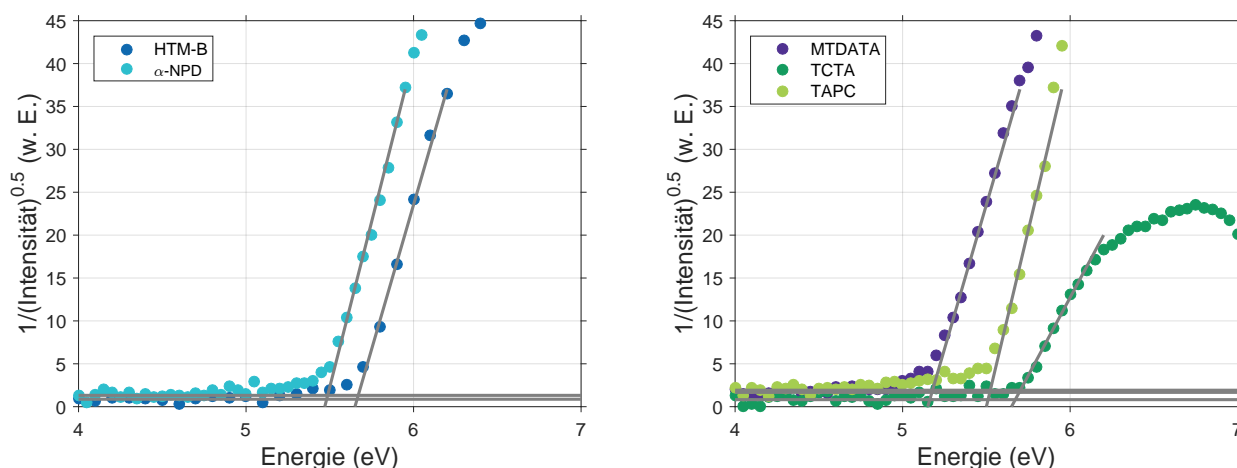


Abbildung 90: Links: RIKEN-Messungen von HTM-B und α -NPD. Rechts: RIKEN-Messungen von MTDATA, TAPC und TCTA. Die Werte für das Ionisationspotential sind aus dem Schnittpunkt der Untergrundgrade mit der Ausgleichsgeraden an die ansteigende Flanke ermittelt.

ten. Die energetische Verschiebung der Austrittsarbeit aufgrund der P-Dotierung ist für TAPC mit 1,44 eV am größten und für MTDATA mit 1,17 eV am geringsten.

8.1.4 Vergleich von RIKEN- und UPS-Messungen

Neben den Spektren aus der Photoelektronenspektroskopie kann das Ionisationspotential auch aus den Spektren der RIKEN-Messung erhalten werden. Die Messergebnisse für die Lochtransportmaterialien sind in Abbildung 90 gezeigt. Für jedes Material wurden Ausgleichsgeraden durch den Untergrund und die ansteigende Flanke des Messsignals gelegt. Der Wert des Ionisationspotentials wurde aus dem Schnittpunkt ermittelt. Da die RIKEN-Messung bei Atmosphäre durchgeführt wird, geht die Information über die kinetische Energie der emittierten Elektronen verloren. Daher kann im Gegensatz zu der Photoelektronenspektroskopie keine Aussage über die kinetische Energie der Elektronen erhalten werden und somit auch nicht die Austrittsarbeit der Materialien bestimmt werden. Die Ergebnisse der Ionisationspotentiale aus UPS- und RIKEN-Messung sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Ein grafischer Vergleich der beiden Messungen ist in Abbildung 91 gezeigt. Hier sind die Werte der Ionisationspotentiale, die aus den UPS-Spektren bestimmt wurden, über den Messwerten aus der RIKEN-

Material	Ionisationspotential ^{UPS} (eV)	Ionisationspotential ^{RIKEN} (eV)
HTM-B	5,62	5,69
α -NPD	5,39	5,49
MTDATA	5,06	5,16
TCTA	5,80	5,70
TAPC	5,51	5,55

Tabelle 6: Ionisationspotentiale der Lochtransportmaterialien aus den UPS-Messungen sowie die Messwerte der RIKEN-Messung aus Abbildung 90.

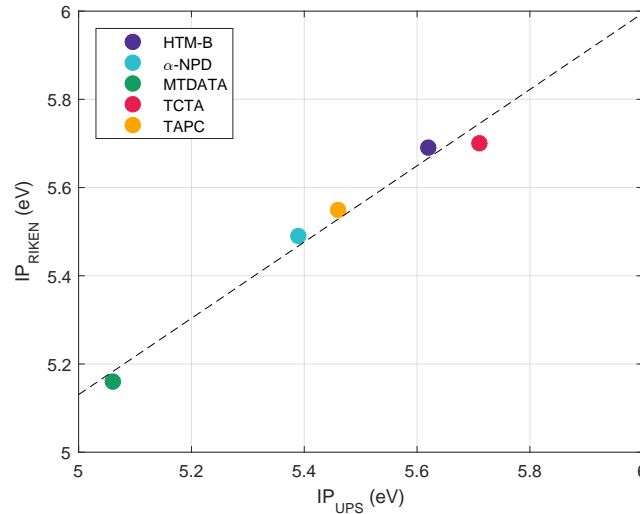


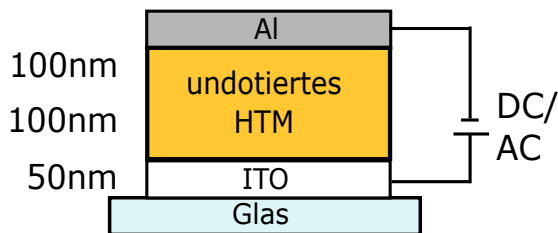
Abbildung 91: Vergleich der gemessenen Ionisationspotentiale mit Hilfe von RIKEN- und UPS-Messungen. Die gestrichelte Linie zeigt die Ausgleichsgerade mit Steigung 0,8648 und y-Achsenabschnitt 0,8064.

Messung aufgetragen. Die gestrichelte Linie zeigt die Anpassung einer linearen Funktion der Form $f(x) = m \cdot x + b$ an die Messwerte. Die Funktion ergibt sich zu:

$$IP_{\text{RIKEN}} = 0,8648 \cdot IP_{\text{UPS}}(\text{eV}) + 0,8064 \text{ eV}. \quad (70)$$

Es herrscht ein linearer Zusammenhang zwischen den Messwerten aus beiden Messmethoden, die Steigung beträgt jedoch nicht eins. Außerdem existiert ein energetischer Offset von etwa 0,8 eV, die Messwerte aus der RIKEN-Methode sind also systematisch größer als die Messwerte der UPS-Messungen. Dieser Unterschied kann auf die Adsorbate und Dipole zurückgeführt werden, welche sich zwischen dem Ultrahochvakuum (UPS-Messung) und Atmosphäre (RIKEN) aufgrund der unterschiedlichen Drücke deutlich unterscheiden. Die sehr gute Korrelation der beiden Messwerte miteinander bestätigen die Messwerte aus den UPS-Spektren dennoch. Die Auftragung von Abbildung 91 zeigt zudem, dass sich die einzelnen Lochtransportmaterialien deutlich hinsichtlich ihres Ionisationspotentials unterscheiden. Während MTDATA das kleinste Ionisationspotential besitzt, weisen TCTA und HTM-B die größten Ionisationspotentiale auf. Alle anderen Materialien bewegen sich zwischen diesen beiden Materialien.

P-Bauteil



PI-Bauteil

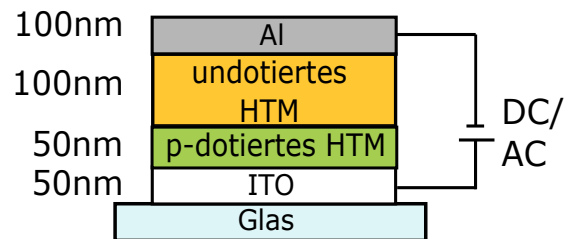


Abbildung 92: Schematische Darstellung des Aufbaus eines P-Bauteils und eines PI-Bauteils. In der Analyse der Impedanzspektren bei null Volt wurden P-Bauteile verwendet. In den nachfolgenden Untersuchungen des Bauteilverhaltens im Betrieb werden PI-Bauteile unterschiedlicher Lochtransportmaterialien untersucht. Im Gegensatz zu der vorangegangenen Analyse wird die Schichtdicke des undotierten HTMs von 100 nm bis 250 nm in 50 nm Schritten variiert.

8.2 Übergang vom P- zum PI-Bauteil für HTM-B

In der vorangegangenen Analyse wurden Bauteile aus einer einzigen Schicht mit 100 nm Schichtdicke betrachtet, in welcher schrittweise die Dotierkonzentration erhöht wurde. Mit zunehmender Dotierung bildete sich hier ein Maximum bei null Volt in den Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien. In den Strom-Spannungs-Kennlinien konnte ein Anstieg in der Stromdichte sowie eine Abnahme der Asymmetrie festgestellt werden. Um zu untersuchen, wie sich die elektrischen Kennlinien beim Übergang von einem einschichtigen Bauteil zu einem zweischichtigen Bauteil verändert, wurde eine Variation der Dotierkonzentration, wie in Abbildung 93 gezeigt, durchgeführt. Startend von einem einschichtigen Bauteil mit undotierten HTM-B und einer Schichtdicke von 150 nm wurde in den ersten 50 nm schrittweise die Dotierkonzentration erhöht, um so den Übergang von einem P- zu einem PI-Bauteil zu erhalten. Die Dotierkonzentrationen betrugen hierbei 0 %, 0,4 %, 1 %, 4 % und 10 %. Die elektrischen Kennlinien wurden mit Hilfe des Messgerätes Organic Material Analyzer (OMA) der Firma Sim4Tec aufgenommen, weshalb der Messbereich der Frequenz von 100 Hz bis 1 MHz limitiert ist.

8.2.1 Strom-Spannungs-Kennlinien

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der PI-Bauteile aus Abbildung 92 für HTM-B sind zusammen mit der Spannungsabhängigkeit des Steigungsexponenten β in Abbildung 93 gezeigt. Für kleine Spannungen zeigen die Kennlinien ein ohmsches Verhalten, welches aufgrund des parasitären Parallelwiderstandes durch das Bauteillayout verursacht wird. Das ohmsche Verhalten wird durch den Wert von eins des Exponenten β bestätigt. Für das undotierte HTM-B beträgt die Einsatzspannung etwa 1,2 V, während sie für Dotierkonzentrationen größer als 0 % 1 V beträgt. Mit ansteigender Dotierung bildet sich ein steil ansteigender Bereich innerhalb der Kennlinien aus, welcher mit zunehmender Dotierung immer ausgeprägter wird. Der Vergleich mit dem aus der Messung berechneten Steigungsexponenten β zeigt, dass auch die Steigung mit zunehmender Dotierung zunimmt. Für hohe Spannungen flachen die Kennlinien wieder ab. In dem flachen Teil der Kennlinie ist ein geschwungener Verlauf zu erkennen, welcher sich in einem Ma-

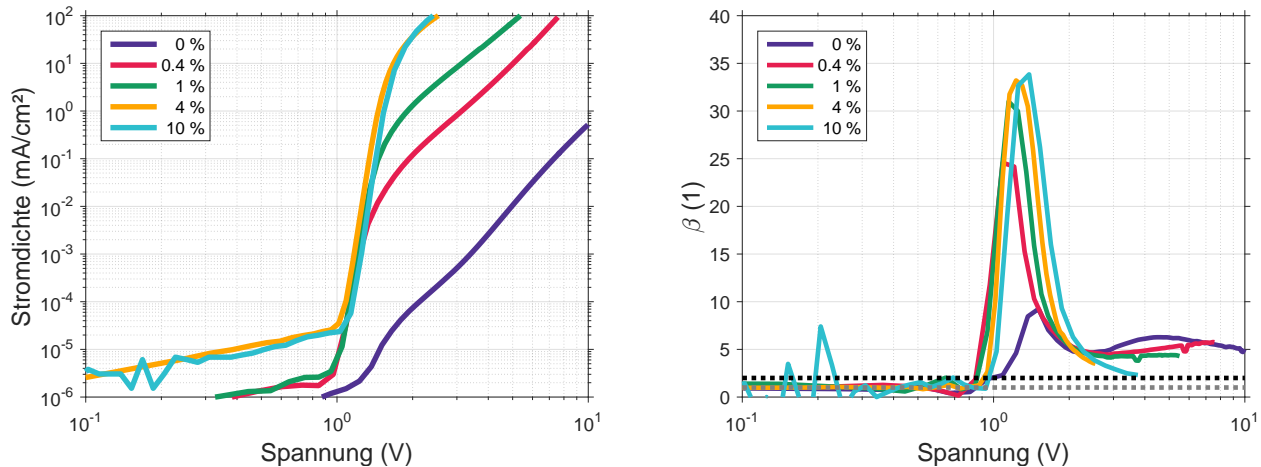


Abbildung 93: Links: Strom-Spannungs-Messungen für die Dotiervariation in der Injektionsschicht eines PI-Bauteils für HTM-B. Rechts: Spannungsabhängigkeit des Exponenten β . Die schwarze gestrichelte Linie markiert den Wert von zwei, die grau gestrichelte Linie markiert den Wert eins. Für hohe Spannungen erreicht keine der Kennlinien den Wert von zwei, welche für den Fall von Raumladungs-begrenzten Strömen erwartet wird.

ximum des Exponenten β widerspiegelt. Da bei keinem der Bauteile für hohe Spannungen ein Wert von zwei erreicht wird, zeigen diese keine raumladungs-begrenzten Ströme. Diese Beobachtung wurde auch für die P-Bauteile mit variierender Dotierkonzentration für HTM-B beobachtet. Für die höchste Dotierung von 10 % ist ein marginaler Versatz der Einsatzspannung zu höheren Spannungen zu beobachten. Da das Bauteil mit 10 % Dotierung in der Injektionsschicht in einem anderen Bedampfungsdurchgang als die anderen vier Konzentrationen hergestellt wurde, kann diese Abweichung aufgrund von unterschiedlichen Herstellungsbedingungen erklärt werden. Eine Schwankung der Einsatzspannung im Rahmen von einigen 10 mV aufgrund unterschiedlicher Bedampfungsdurchgänge wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten beobachtet [Wiß15; Hey15]. Neben der Einsatzspannung erhöht sich die Steigung der Strom-Spannungs-Kennlinie bei 10 % nochmals leicht. Außerdem nähert sich der Exponent β innerhalb des gewählten Messbereiches einem Wert von zwei an.

8.2.2 Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien

Die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien der PI-Bauteile mit variierender Dotierkonzentration in der Injektionsschicht sind in Abbildung 94 für eine Frequenz von 2,2 kHz gezeigt. Für das undotierte HTM-B verläuft die Kapazität über den gesamten Messbereich konstant. Für eine Dotierkonzentration von 0,4 % verläuft die Kapazität bis zu einer Spannung von 3 V konstant und fällt dann stark ab, wobei negative Kapazitäten in der Messung auftreten. In der Literatur wurden negative Kapazitäten bei hohen Spannungen und niedrigen Frequenzen innerhalb der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien beobachtet, was im Einklang mit den Beobachtungen dieser Arbeit ist. Aktuell existiert noch keine einheitliche Erklärung für den Mechanismus hinter dem Auftreten von negativen Kapazitäten, in der Literatur werden sie aufgrund von Aufheizeffekten, Ladungsträgerfallen oder parasitären induktiven Effekten aufgrund einer feldabhängigen Ladungsträgerbeweglichkeit diskutiert [KR11b; KR15; KR12]. Mit weiter zunehmender Dotierung in der 50 nm dicken Injektionsschicht steigt der konstante Bereich der Kapazität bis zu einer Spannung von 1 V an und es bildet sich ein Maximum bei ca. 1,8 V. Mit weiter zunehmender P-Dotierung

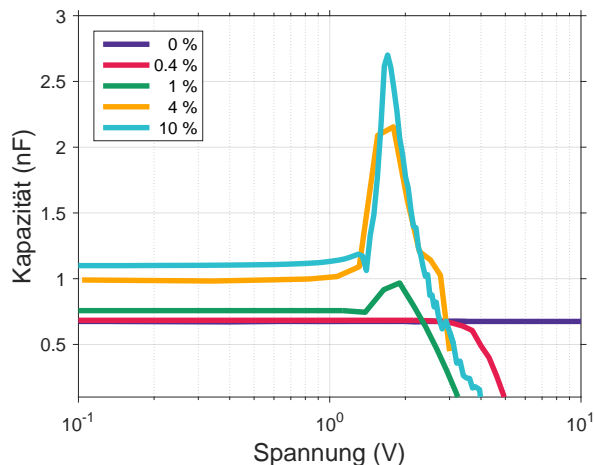


Abbildung 94: Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien der PI-Bauteile mit HTM-B bei einer Frequenz von 2,2 kHz für verschiedene Dotierkonzentrationen innerhalb der Injektionsschicht. Mit zunehmender P-Dotierung steigt die Kapazität bei null Volt an, außerdem bildet sich oberhalb der Einsatzspannung ein klares Maximum aus.

setzt sich dieser Trend fort, die Kapazität bei null Volt für Spannungen bis etwa 1 V steigt weiter an. Auch der Wert des Maximums nimmt weiter zu. Der Vergleich der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien mit den Strom-Spannungs-Kennlinien der gleichen Bauteile zeigt, dass das entstehende Maximum oberhalb der Einsatzspannung liegt. Dieses Spannungsabhängige Verhalten der Kapazität wurde bereits an mehreren Stellen für Hole-Only-Bauteile beobachtet [Ger+12; MC08; Mes+14; TM13] und wird typischerweise aus dem Zusammenspiel von Diffusion und Drift der injizierten Ladungsträger im Bauteil erklärt. Durch die zunehmende Injektion oberhalb der Einsatzspannung wird die Ladungsträgerkonzentration innerhalb des Bauteils erhöht, was von einem Anstieg der Kapazität begleitet wird. Sobald die Drift der Ladungsträger zunimmt und sich eine Raumladung innerhalb des Bauteils aufbaut, wird die effektive Spannung des Bauteils moduliert. Durch den zusätzlichen Beitrag der Raumladung zu der Spannung verringert sich effektiv der Anteil der Ladungen die pro Spannung gespeichert werden können. Dies kann auch als eine verzögerte Reaktion der Ladungsträger auf die angelegte AC-Spannung aufgrund der endlichen Relaxationszeit der Ladungsträger interpretiert werden [Ger+12; MC08; Mes+14]. Für ein reines SCLC-Verhalten sollte sich die Kapazität bei hohen Spannungen einem Wert von $\frac{3}{4} C_{\text{geo}}$ annähern [Kas75]. Abbildung 94 zeigt deutlich, dass dies für keine der gezeigten Kennlinien der Fall ist. Die Kapazität nimmt bei hohen Spannungen sogar negative Werte an.

8.3 Zweischichtige Hole-Only-Bauteile

Im den folgenden Abschnitten werden sowohl die Strom-Spannungs-Kennlinien als auch die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien für baugleiche Hole-Only-Bauteile mit unterschiedlichen Lochtransportmaterialien vorgestellt und miteinander verglichen. Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Lochtransportmaterialien weisen unterschiedliche Ionisationspotentiale auf. Um den Einfluss des Ionisationspotentials auf die elektrischen Bauteilkennlinien zu untersuchen, wurden drei Lochtransportmaterialien gewählt, die jeweils ein sehr kleines, ein mittleres und ein vergleichsweise großes Ionisationspotential repräsentieren: MTDATA, α -NPD und HTM-B. Die Dotierkonzentration der Injektionsschicht beträgt für jedes Material und jedes Bauteil 10 %. Die Schichtdicke der undotierten Transportschicht wurde in 50 nm Schritten von 100 nm bis 250 nm variiert.

8.3.1 Strom-Spannungs-Kennlinien

In Abbildungen 95 bis 97 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der zweischichtigen Hole-Only-Bauteile dargestellt. In der linken Seite der jeweiligen Abbildung ist die Strom-Spannungs-Kennlinie in doppelt-logarithmischer Darstellung gezeigt, die rechte Seite zeigt für die dazugehörige Strom-Spannungs-Kennlinien die Spannungsabhängigkeit des Steigungsexponenten β . Die pinke gestrichelte Linie innerhalb der Strom-Spannungs-Kennlinien markiert die Stromdichte bei einer Spannung von 0,5 V, die hellblaue gestrichelte Linie markiert die Stromdichte bei der das Maximum innerhalb der dazugehörigen Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien auftritt und die grüne Linie markiert die Stromdichte von 100 mA/cm² (siehe Abbildung 95). Die grau gestrichelte Linie hat die Steigung eins. In den Graphen der Spannungsabhängigkeit des Steigungsexponenten β markiert die graue gestrichelte Linie ebenfalls den Wert von eins und die schwarze gestrichelte Linie den Wert von zwei. Wenn β den Wert von eins annimmt, liegt ein ohmsches Strom-Spannungs-Verhalten vor, sobald β den Wert von zwei annimmt, liegen Raumladungsbegrenzte Ströme vor.

Alle Strom-Spannungs-Kennlinien weisen für kleine Spannungen ein ohmsches Verhalten auf. Da in diesem Bereich ein großes Rauschen vorhanden ist, weist auch der ermittelte Exponent β ein sehr großes Rauschen bis zu einer Spannung von etwa 1 V auf. Daher kann aus der Auftragung nicht eindeutig abgelesen werden, ob der Exponent β den Wert eins annimmt. In dem Vergleich des Strom-Spannungs-Verhaltens bei Spannungen unterhalb von 1 V unterscheiden sich die Kennlinien hinsichtlich der Stromdichte. HTM-B und α -NPD weisen eine Stromdichte von maximal 10⁻⁴ mA/cm² auf, wohingegen MTDATA eine Stromdichte von etwa 10⁻⁵ mA/cm² aufweist. Da der ohmsche Bereich maßgeblich durch die Leckströme in lateraler Richtung bestimmt wird, kann die niedrigere Stromdichte auf eine geringere Querleitfähigkeit von MTDATA im Vergleich zu HTM-B und α -NPD zurückgeführt werden.

Ab der Einsatzspannung steigen alle Strom-Spannungs-Kennlinien steil an. Für alle Kennlinien liegt die Einsatzspannung bei etwa 1 V, wobei es hier leichte Abweichungen gibt. So liegt die Einsatzspannung für HTM-B etwa bei 1,2 V, wohingegen sie für die Bauteile mit MTDATA bei etwa 0,8 V liegt. In den Strom-Spannungs-Kennlinien von MTDATA ist eine deutliche Abweichung der Einsatzspannung inner-

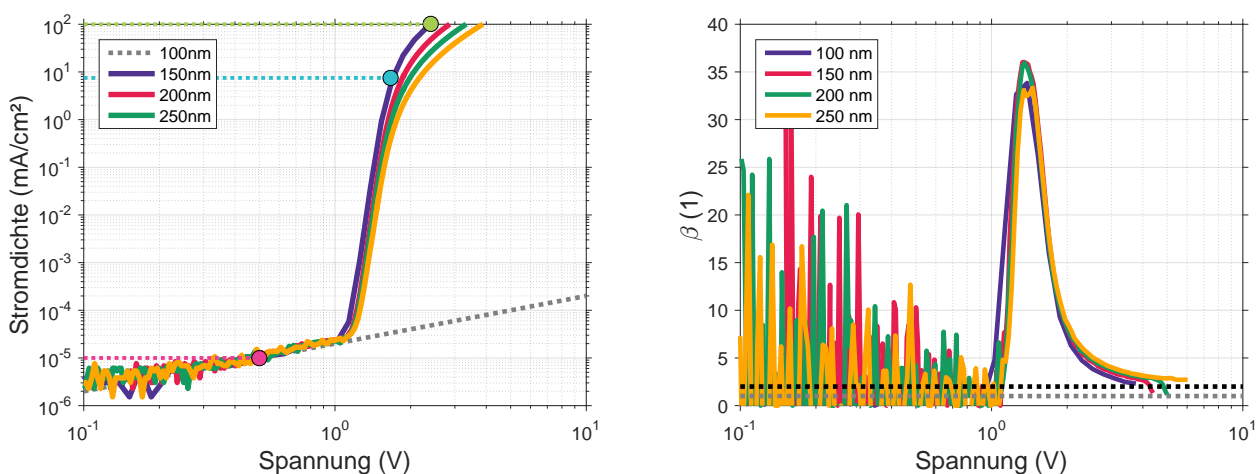


Abbildung 95: Strom-Spannungs-Kennlinien und Steigungsexponent β für Bauteile mit variierender Schichtdicke für HTM-B.

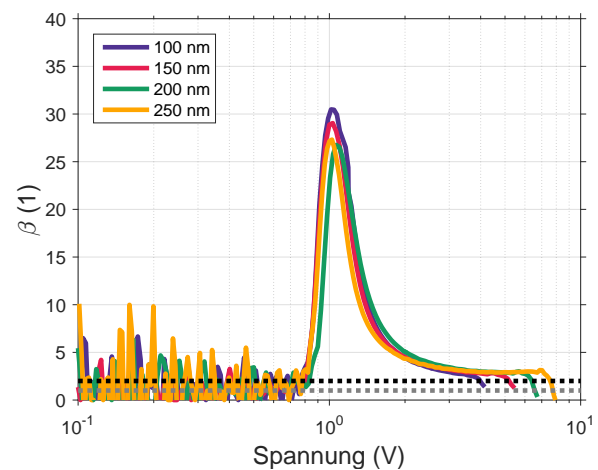
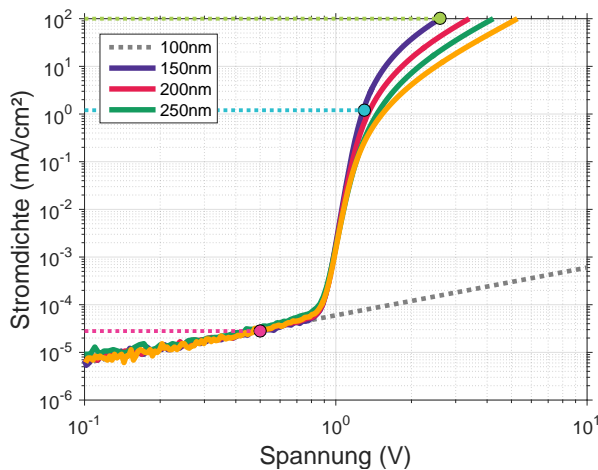


Abbildung 96: Strom-Spannungs-Kennlinien und Steigungsexponent β für Bauteile mit variierender Schichtdicke für α -NPD.

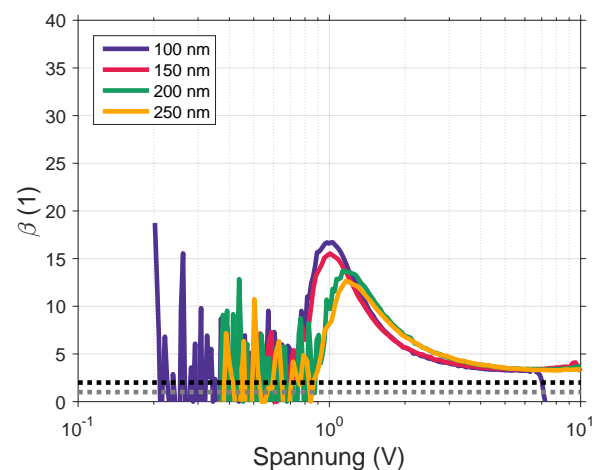
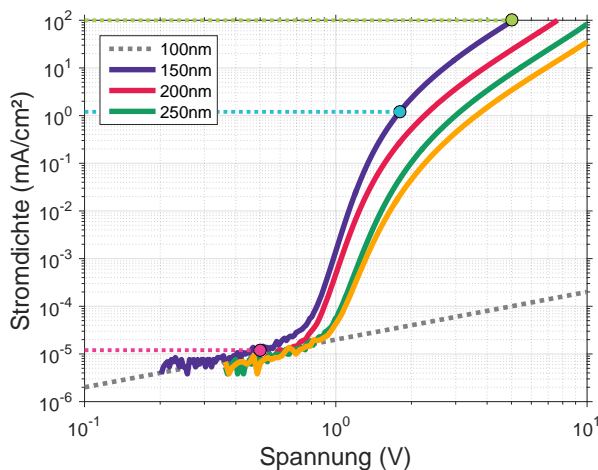


Abbildung 97: Strom-Spannungs-Kennlinien und Steigungsexponent β für Bauteile mit variierender Schichtdicke für MTDATA.

halb der Kennlinien zu erkennen: Während sie bei Schichtdicken von 100 nm und 150 nm bei etwa 0,7V liegt, beträgt sie für Schichtdicken von 200 nm und 250 nm etwa 0,9 V. Diese Verschiebung spiegelt sich auch in einem Versatz der dazugehörigen Spannungsabhängigkeit des Exponenten β wieder. Da diese zwei Paare in unterschiedlichen Bedampfungsdurchgängen hergestellt wurden, kann diese Abweichung durch unterschiedliche Herstellungsbedingungen verursacht worden sein.

Auch der steile Bereich oberhalb der Einsatzspannung unterscheidet sich für die unterschiedlichen Lochtransportmaterialien. So ist die Steilheit der Kennlinien beispielsweise für HTM-B am größten, was sich in dem maximalen Wert des Exponenten β mit etwa 35 widerspiegelt. Das Lochtransportmaterial MTDATA erreicht in dem steilsten Bereich der Strom-Spannungs-Kennlinie beispielsweise nur einen Wert von 15. Für weiter ansteigende Spannungen flachen die Strom-Spannungs-Kennlinien für alle Materialien wieder ab. Für die Bauteile mit HTM-B und α -NPD nähert sich der Steigungsexponent β einem Wert von zwei an, wobei keines der Materialien den exakten Wert innerhalb des betrachteten Messbereiches erreicht. Für HTM-B und α -NPD ist für hohe Spannungen ein steiler Abfall von β zu

erkennen. Eine mögliche Erklärung hierfür können thermische Effekte sein, wodurch sich der Ladungstransport innerhalb der Bauteile schlagartig verändert. Für MTDATA ist eine leichte Zunahme von β für hohe Spannungen zu beobachten. Diese Materialien weisen also innerhalb des betrachteten Spannungsbereiches keine Raumladungsbegrenzten Ströme auf.

8.3.2 Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien

Die zu den Strom-Spannungs-Kennlinien korrespondierenden Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien sind in den folgenden Abbildungen 98 bis 100 dargestellt. Dabei ist die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinie des jeweiligen Bauteils mit einer Schichtdicke von 100 nm für unterschiedliche Frequenzen gezeigt. Von den vertikalen gestrichelten Linien markiert die pinke Linie eine Spannung von 0,5 V, die hellblaue Linie markiert die Position des Maximums und die grüne Linie markiert die Spannung, bei der innerhalb der Strom-Spannungs-Kennlinien eine Stromdichte von 100 mA/cm^2 erreicht ist. Für die drei unterschiedlichen Spannungen ist in Anhang A die dazugehörige Kapazität-Frequenz-Kennlinie gezeigt.

Für kleine Spannungen verläuft die Kapazität für alle Bauteile konstant. Bei einer Spannung von 0,5 V zeigt sich, dass dieser konstante Teil der Kennlinien mit zunehmender Frequenz abnimmt. Für eine Frequenz von 1 MHz ist die Kapazität für alle Materialien deutlich reduziert.

Für weiter ansteigende Spannungen steigt die Kapazität der Kennlinien zunächst an und fällt daraufhin für weiter zunehmende Spannungen wieder ab, wodurch sich ein Maximum bildet. Die Position der Maxima ist durch die hellblaue gestrichelte Linie im jeweiligen Graphen markiert. Aus dem Vergleich mit dieser Position wird deutlich, dass das Maximum für alle Materialien oberhalb der Einsatzspannung liegt, die innerhalb der Strom-Spannungs-Kennlinien sichtbar ist. Das Auftreten eines Maximums wurde bereits innerhalb der Literatur diskutiert und dort aufgrund des Zusammenspiels aus der Diffusion und der Drift der Ladungsträger erklärt [Ger+12; MC08; Mes+14; TM13]. Typische Werte, auf welche die Kapazität innerhalb dieser Publikationen ansteigt, sind das 1,4-fache der geometrischen Kapazität C_{geo} , wobei sich die geometrische Kapazität auf den konstanten Wert bei kleinen Spannungen bezieht. Der Vergleich zu den hier diskutierten Kennlinien zeigt, dass dies für die Materialien α -NPD und MTDATA grob erfüllt ist. Für HTM-B hingegen ist das beobachtete Maximum deutlich größer, als der in der Lite-

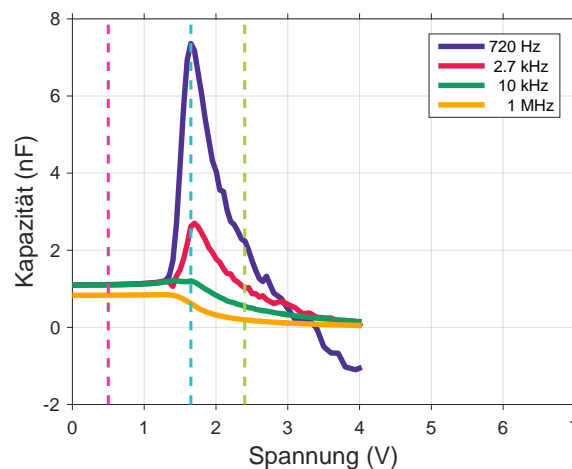


Abbildung 98: Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien für Bauteile mit einer Schichtdicke von 100 nm mit HTM-B.

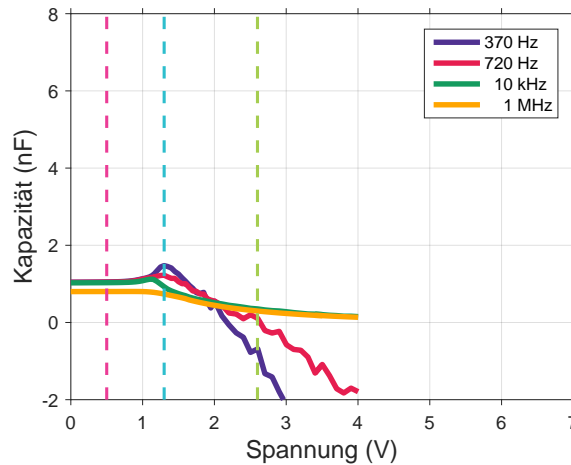


Abbildung 99: Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien für Bauteile mit einer Schichtdicke von 100 nm mit α -NPD.

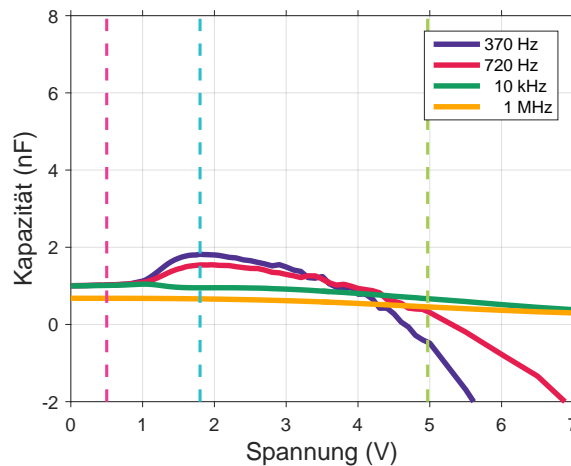


Abbildung 100: Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien für Bauteile mit einer Schichtdicke von 100 nm mit MT-DATA.

ratur berichtete Anstieg. Unter der Annahme, dass die geometrische Kapazität dem Wert bei niedrigen Spannungen entspricht, welche für HTM-B einem Wert von 1 nF hat, beträgt der Wert des Maximums bei einer Frequenz von 720 Hz für HTM-B das 7-fache von C_{geo} . Da der Wert des Maximums außerdem stark von der Frequenz abhängt und für abnehmende Frequenzen deutlich zunimmt, ist die Erklärung aus der Literatur auch hinsichtlich der Frequenzabhängigkeit unzureichend.

Oberhalb des Maximums fallen die gemessenen Kapazitäten für alle Frequenzen stark ab. Für die Materialien α -NPD und MTDATA nehmen die Kapazitäten für Frequenzen unterhalb von 720 Hz bei einer Stromdichte von 100 mA/cm² (grüne vertikal gestrichelte Linie) sogar negative Werte an. Für HTM-B hingegen sind die Werte noch positiv. Ein Vergleich mit den Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien im Anhang A zeigt, dass auch für HTM-B die Kapazität bei hohen Spannungen und niedrigen Frequenzen negativ wird. Für HTM-B ist die Frequenz deutlich geringer als für MTDATA und α -NPD. Für den Fall von raumladungsbegrenzten Strömen wird in der Literatur ein Wert von $\frac{3}{4} C_{\text{geo}}$ erwartet. Da der Exponent β gezeigt

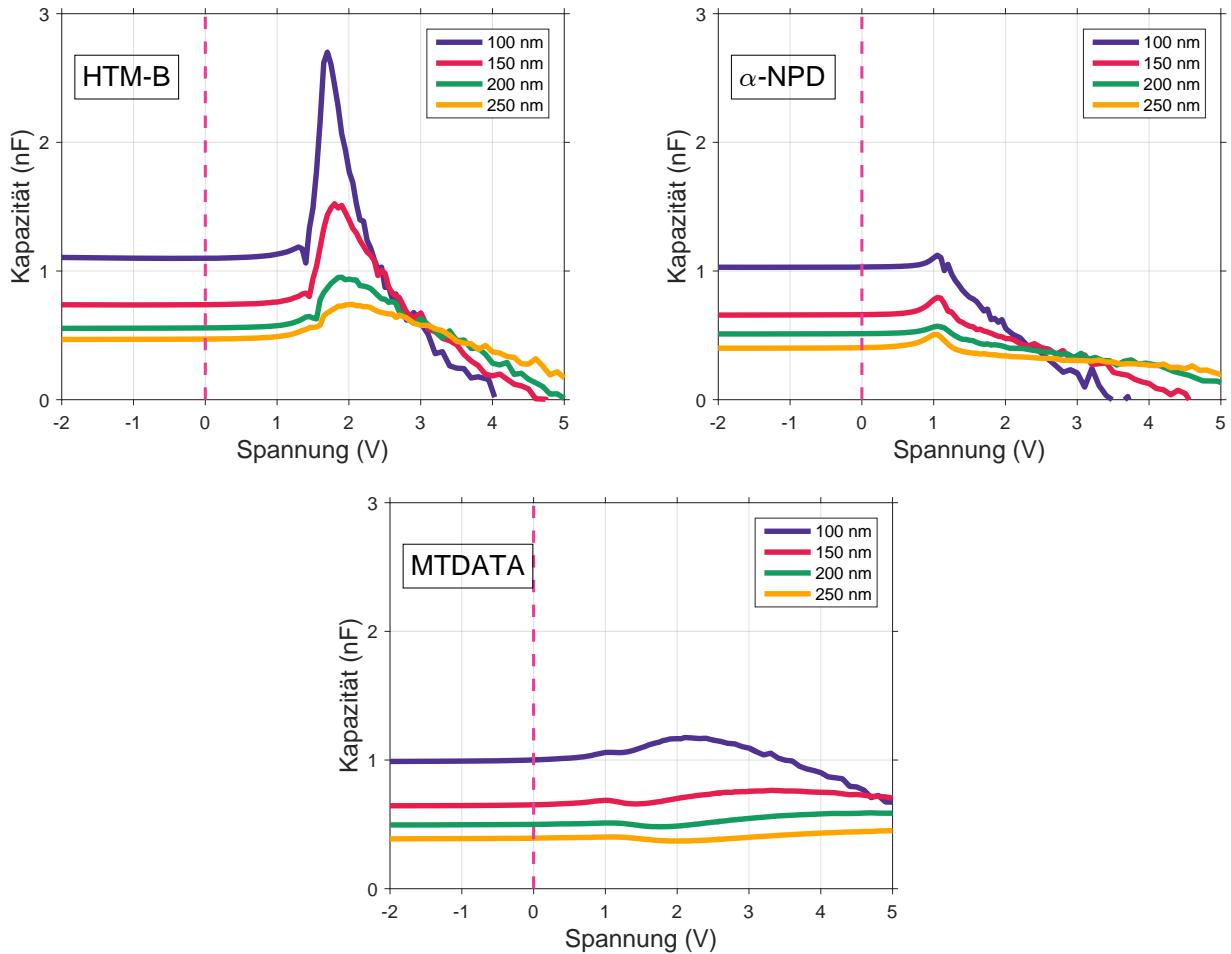


Abbildung 101: Schichtdickenabhängigkeit der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien für eine AC-Frequenz von 2,7 kHz. Der konstante Verlauf der Kapazität skaliert mit der Schichtdicke. Das Maximum oberhalb der Einsatzspannung verringert und verbreitert sich mit zunehmender Schichtdicke. Außerdem wandert der Nullpunkt der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien mit zunehmender Schichtdicke zu höheren Spannungen.

hat, dass der Wert von zwei für keines der Bauteile erreicht wird, dürfte die Kapazität demnach nicht den erwarteten Wert erreichen. Diese Erwartung deckt sich mit den hier gezeigten Ergebnissen.

Die Schichtdickenabhängigkeit der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien ist in Abbildung 101 gezeigt. Hierbei wurde die Schichtdicke der undotierten Lochtransportmaterialschicht schrittweise von 100 bis 250 nm erhöht, wohingegen die Schichtdicke der p-dotierten Schicht konstant 50 nm betrug. Die pinke gestrichelte vertikale Linie markiert null Volt. Mit zunehmender Schichtdicke verringert sich die Kapazität bei null Volt. Die Kapazität verläuft für alle Schichtdicken konstant. Auch für negative Spannungen zeigt sich keine Spannungsabhängigkeit. Da sich das Bauteil in diesem Spannungsbereich annähernd wie ein Plattenkondensator verhält, ist eine Abnahme der Kapazität mit zunehmender Schichtdicke d im Einklang mit den Erwartungen, da hier $C_{geo} \propto 1/d$ gültig ist.

Das bereits beobachtete Maximum der Kapazität oberhalb der Einsatzspannung sinkt jedoch mit zunehmender Schichtdicke ab. Außerdem verbreitert sich das Maximum mit zunehmender Schichtdicke. Dieser Trend ist bei allen Materialien sichtbar. Mit zunehmender Schichtdicke steigt auch die Spannung an, ab welcher die Kapazitäten negativ werden. Dieser Trend ist deutlich sichtbar für HTM-B und α -NPD. Hier

Material	Ionisationspotential $_{UPS}^{(HTM)}$ (eV)	Einsatzspannung (V)	β_{\max}	$C_{\max}^{720\text{Hz}}$ (nF)	$\omega_{0\text{nF}}$ (Hz)
HTM-B	5,62	1,14	33,8	7,4	110
α -NPD	5,39	0,88	30,4	1,5	670
MTDATA	5,06	0,80	16,7	1,8	560

Tabelle 7: Vergleich der elektrischen Kennlinien für die betrachteten Lochtransportmaterialien hinsichtlich der Einsatzspannung der Strom-Spannung-Kennlinien, dem Maximum des Steigungsexponenten β , dem Maximum bei 720 Hz sowie der Frequenz $\omega_{0\text{nF}}$ unterhalb welcher negative Kapazitäten auftreten. Die Werte sind aus den Strom-Spannungs sowie Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien der Hole-Only-Bauteile mit einer Schichtdicke von 100 nm extrahiert.

wandert der Nullpunkt der Kapazität mit zunehmender Schichtdicke kontinuierlich zu höheren Spannungen.

Tabelle 7 vergleicht die elektrischen Bauteilkennlinien nochmal hinsichtlich der Einsatzspannung, Steigung der Strom-Spannungs-Kennlinie, dem Maximum innerhalb der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinie sowie bezüglich der Frequenz, unterhalb welcher negative Kapazitäten auftreten, quantitativ miteinander.

8.4 Fazit

Die Strom-Spannungs-Kennlinien weisen für alle Materialien einen qualitativ ähnlichen Verlauf auf: Für niedrige Spannungen dominieren die Leckströme aufgrund der Querleitfähigkeit des Materials. Ab der Einsatzspannung steigt dann die Stromdichte sehr steil über mehrere Größenordnungen an. Für weiter ansteigende Spannungen flachen die Kennlinien alle wieder ab. Trotz des ähnlichen Spannungs-Verhaltens unterscheiden sich die Kennlinien beispielsweise bezüglich der Einsatzspannung, der Steilheit der Kennlinie oder der Spannungsabhängigkeit des Exponenten β bei hohen Spannungen.

Die Kapazität ist bei niedrigen Spannungen zunächst konstant und verhält sich bis zu der Einsatzspannung annähernd wie ein Plattenkondensator. Oberhalb der Einsatzspannung bildet sich für alle Lochtransportmaterialien ein Maximum, welches auf die Injektion von Ladungsträgern in das Bauteil und die damit stärker ins Gewicht fallende Diffusion zurückgeführt werden kann. Für weiter ansteigende Spannungen fällt die Kapazität wieder ab, was durch das Aufbauen einer Raumladung im Bauteil und die anteilig stärker ins Gewicht fallende Drift der Ladungsträger zurückgeführt werden kann. Über den gesamten Spannungsbereich fällt die Kapazität mit ansteigender Frequenz ab, was u. a. durch den parasitären Serienwiderstand hervorgerufen werden kann oder die Trägheit der Ladungsträger bei erhöhten Frequenzen. Die Materialien unterscheiden sich hinsichtlich der Höhe des Maximums sowie der Frequenzabhängigkeit, was durch unterschiedliche Ladungsträgerbeweglichkeiten, Speicherkapazitäten und Zustandsdichten der Materialien hervorgerufen werden kann. Für niedrige Frequenzen und hohe Spannungen wurden für alle Bauteile negative Kapazitäten gemessen, welche im Rahmen der bisherigen Ergebnisse jedoch nur phänomenologisch diskutiert werden konnten.

9 Anwendung des theoretischen Modelles für Bauteile im Betrieb

Wie die vorgestellten Strom-Spannungs und Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien gezeigt haben, zeigen die elektrischen Bauteilkennlinien zwar für alle Materialien die selben Trends, unterscheiden sich je-

Φ_{ITO} (eV)	Φ_{Al} (eV)	d_1 (nm)	d_2 (nm)	IP_1 (eV)	IP_2 (eV)	μ_1 ($\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$)	μ_2 ($\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$)	N_{A1} ($\frac{1}{\text{m}^3}$)	N_{A2} ($\frac{1}{\text{m}^3}$)
5,0	4,5	50	100	6,0	6,0	10^{-5}	10^{-5}	10^{18}	10^{18}

Tabelle 8: Simulationsparameter für die im Folgenden gezeigten Parametervariationen. Für den Serienwiderstand R_s wurde ein Wert von 80Ω angenommen und für den Parallelwiderstand R_p ein Wert von $10^8 \Omega$. Die Permittivität beträgt 3 und die Kreisfrequenz ω 2,7 kHz.

doch quantitativ. Um ein Gefühl für die Abhängigkeit der Strom-Spannungs- und Kapazitäts-Spannungskennlinien von den einzelnen Parametern zu erhalten, werden daher in den folgenden Abschnitten Parametervariationen mit dem theoretischen Modell für zweischichtige Bauteile durchgeführt. Aufbauend auf diesen qualitativen Ergebnissen werden die Bauteilkennlinien im nächsten Schritt quantitativ beschrieben.

9.1 Simultane Parametervariation

Sofern die Simulationsparameter nicht variiert wurden, wurden die Werte aus Tabelle 8 verwendet. Dabei soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass sich die im Folgenden gezeigten Trends verändern können, sofern andere Simulationsparameter gewählt werden. Eine Variation aller Parameter würde zu viele Kombinationen ergeben und den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Daher wird an dieser Stelle eine exemplarische Kombination von Parametern diskutiert.

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass die Anzahl der ionisierten Akzeptormoleküle von 10^{18} m^{-3} so gering ist, dass dies keinen Einfluss auf die simulierten elektrischen Bauteilkennlinien hat. Dies wurde bereits im Rahmen von Abbildung 62 für die Impedanzspektren beobachtet. Hier wurde ab einem Wert von 10^{18} m^{-3} eine Krümmung in der räumlichen Verteilung der Ladungsträgerkonzentration beobachtet. Im Rahmen der folgenden Parametervariationen wurde für N_{A1} und N_{A2} kein Wert von null verwendet, da dies zu numerischen Instabilitäten führen kann.

9.1.1 Schichtdicke

Da im Rahmen der charakterisierten Hole-Only-Bauteile die Schichtdicke der undotierten HTM-Schicht systematisch variiert wurde, wurde auch im Rahmen der Simulation die Schichtdicke d_2 variiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 102 gezeigt. Um die mechanistische Diskussion zu untermauern, sind die markantesten Verhaltensbereiche in den elektrischen Bauteilkennlinien für die Parametervariation der Schichtdicke exemplarisch farblich markiert.

Alle simulierten Strom-Spannungs-Kennlinien weisen einen ohmschen Bereich auf, in welchem sie identisch verlaufen. In diesem Bereich wird der Stromfluss durch den parasitären Parallelwiderstand R_p bestimmt, weshalb dieser Bereich der Kennlinie durch die variierte Schichtdicke des Bauteils nicht beeinflusst wird. Oberhalb von 0,5 V steigen alle Kennlinien stark an, was auf die zunehmende Injektion von Ladungen aus den Elektroden und die exponentiell zunehmende Diffusion zurückzuführen ist. Ab einer Spannung von 0,6 V fächern die Kennlinien deutlich auf und für weiter zunehmende Spannungen flachen die Kennlinien deutlich ab. In diesem Spannungsbereich hat sich im Inneren des Bauteils eine Raumladung aufgebaut, welche einen Beitrag zur Spannung liefert und das Mott-Gurney-Gesetz

aus Gleichung (8) ist gültig. Dabei weist die Kennlinie mit dem kleinsten Wert für die Schichtdicke d_2 die höchste Stromdichte auf, was im Einklang mit dem Mott-Gurney-Gesetz ist. Der Steigungsexponent β zeigt, dass sich die Steigung mit zunehmender Schichtdicke verringert. Für kleiner Schichtdicken wird der Stromfluss also anteilmäßig weniger durch die Injektion limitiert. Für hohe Spannungen nimmt β für alle Kennlinien einen Wert von zwei an, welcher durch die graue vertikale Linie markiert ist. Dies bedeutet, dass die simulierten Kennlinien alle Raumladungsbegrenzte Ströme aufweisen.

Innerhalb der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien verlaufen alle Kennlinien für kleine Spannungen unterhalb von 0,6 V konstant. In diesem Spannungsbereich verhält sich das Bauteil annähernd wie ein Plattenkondensator und ist proportional zu $1/d_2$. Mit zunehmender Schichtdicke d_2 nimmt die Kapazität folglich ab. Oberhalb der Einsatzspannung von 0,6 V steigen die simulierten Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien stark an und fallen für zunehmende Spannungen wieder ab. Dieser Verlauf kann als Gegenspiel der zunehmender Diffusion aufgrund der Injektion von Ladungsträgern und der Drift der Ladungen interpretiert werden. In dem Spannungsbereich, in welchem die Diffusion dominiert, steigt die Kapazität an. Sobald die Drift der Ladungen zunimmt und gegenüber der Diffusion dominiert, müssen weniger

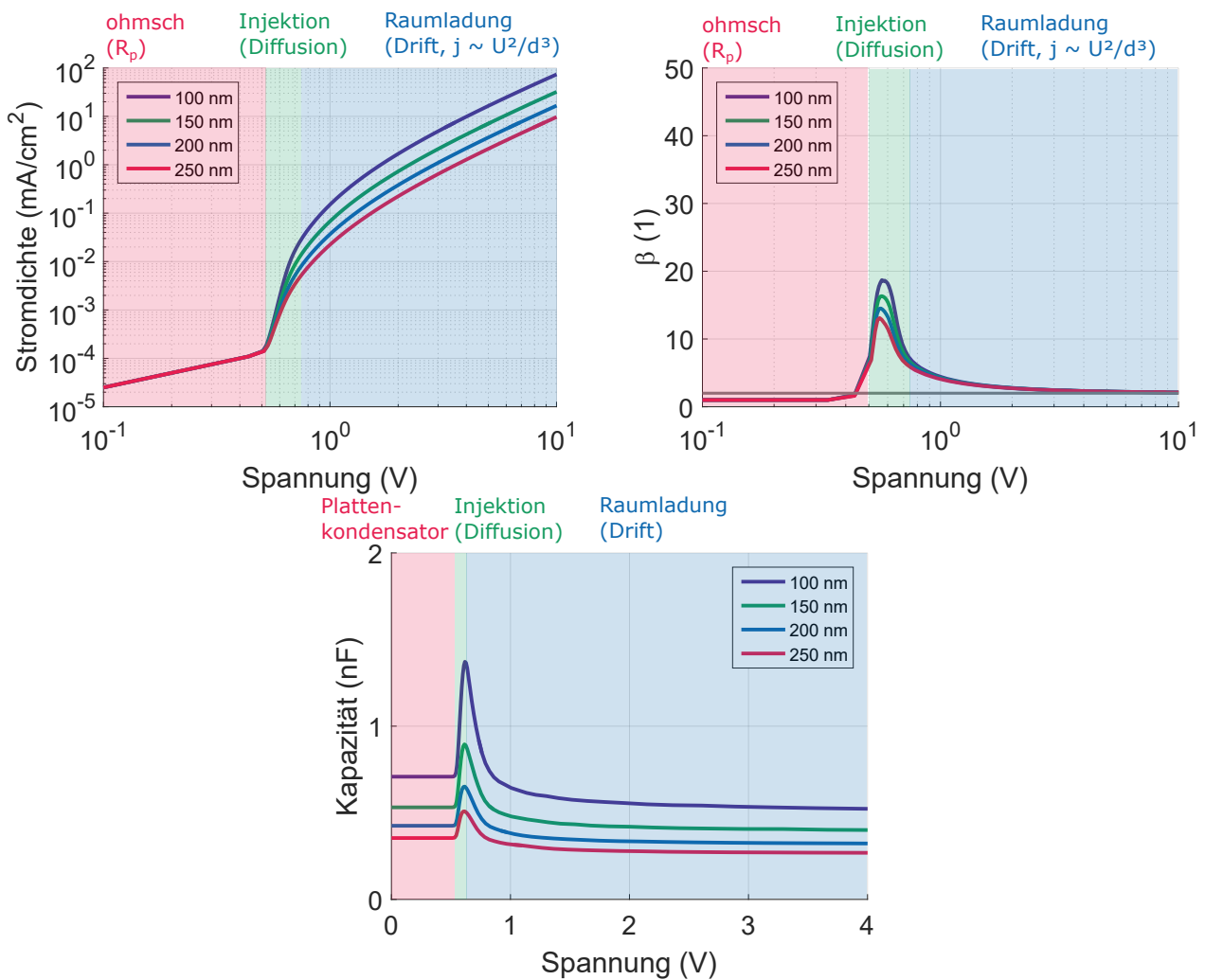


Abbildung 102: Simulation der Strom-Spannungs-Kennlinien, des Steigungsexponenten β sowie der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien für eine variierende Schichtdicke der zweiten Schicht. Die Kreisfrequenz ω beträgt 2,7 kHz.

Ladungen in das Bauteil injiziert werden um den Strom zu tragen und die Kapazität fällt wieder ab. Die relative Höhe des Maximums nimmt dabei mit zunehmender Schichtdicke ab.

Die simulierte Schichtdickenabhängigkeit der Strom-Spannungs- und Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien stimmt mit den gemessenen Ergebnissen qualitativ überein. Mit zunehmender Schichtdicke d werden bei annähernd konstant bleibenden elektrischen Feld F höhere Spannungen U benötigt um die gleiche Stromdichte durch das Bauteil zu treiben ($U = F \cdot d$). Oberhalb der Einsatzspannung steigt die Kapazität für alle beobachteten Lochtransportmaterialien erst an und fällt daraufhin wieder mit zunehmender Spannung ab.

9.1.2 Barriere an der ITO-Grenzfläche

Im Rahmen der vorangegangenen Kapitel wurde der Einfluss der p-Dotierung auf die Injektionsbarriere Δ_{ITO} für Löcher vom ITO in die organischen Lochtransportmaterialien HTM-B und α -NPD untersucht. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Injektionsbarriere für unterschiedliche Materialien unterschiedliche Werte annehmen kann. Um den Einfluss dieser Barriere auf die elektrischen Kennlinien der Bauteile zu untersuchen, wurde dieser Parameter im Rahmen der Simulation schrittweise von 1,0 eV bis 0,25 eV

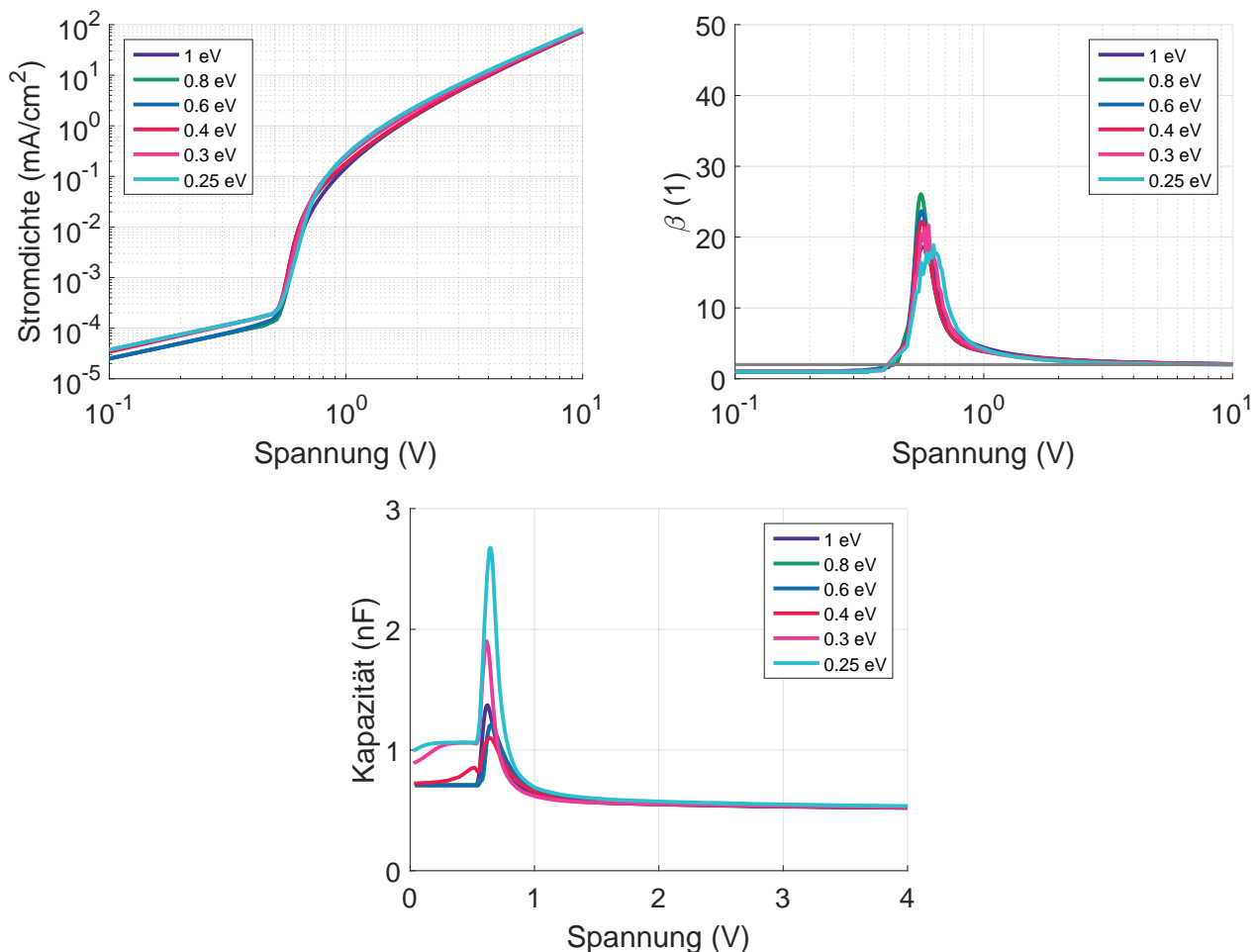


Abbildung 103: Simulation der Strom-Spannungs-Kennlinien, des Steigungsexponenten β sowie der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien für eine variierende Injektionsbarriere Δ_{ITO} an der ITO Organik Grenzfläche.

variiert. Hierfür wurde das Ionisationspotential IP_1 der ersten Schicht sukzessive variiert. Die Ergebnisse bezüglich der Strom-Spannungs-Kennlinien sowie der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien sind in Abbildung 103 gezeigt.

In den Strom-Spannungs-Kennlinien hat die Variation der Injektionsbarriere Δ_{ITO} einen kaum erkennbaren Einfluss auf den Verlauf der Kennlinien. Es gibt kleine Schwankungen die einzig allein im Exponenten β sichtbar werden. Hier verkleinert sich der Steigungsexponent β für eine abnehmende Injektionsbarriere. Das Abnehmen von β mit abnehmender Injektionsbarriere verdeutlicht, dass der Stromfluss für kleinere Werte der Injektionsbarriere weniger stark durch die Injektion limitiert ist. Der Verlauf bei kleinen Spannungen, wo ein ohmsches Verhalten erkennbar ist, sowie der Verlauf bei hohen Spannungen, wo Raumladungsbegrenzte Ströme vorhanden sind, wird durch die Variation von Δ_{ITO} nicht beeinflusst.

Der Einfluss der Variation der Injektionsbarriere auf die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien ist im Vergleich zu den Strom-Spannungs-Kennlinien größer. Das Maximum oberhalb der Einsatzspannung von 0,5 V steigt beispielsweise für einen abnehmenden Wert der Injektionsbarriere deutlich an. Dies bedeutet, dass die Diffusion für geringere Injektionsbarrieren anteilmäßig stärker ins Gewicht fällt als die Drift der Ladungsträger. Ab einer Injektionsbarriere kleiner als 0,4 eV bildet sich zudem ein zweites, kleineres Maximum unterhalb der Einsatzspannung. Das zweite Maximum kann durch die früher eintretende Injektion von Ladungsträgern, aufgrund der kleineren Injektionsbarriere, hervorgerufen werden. Für noch kleinere Werte der Injektionsbarriere steigt die Kapazität für kleine Spannungen sogar an. Dieses Verhalten ist entgegen der Annahme, dass sich das Bauteil für Spannungen unterhalb der Einsatzspannung wie ein Plattenkondensator verhält. Die Kapazität eines idealen Plattenkondensators skaliert nur mit $1/d$. Der Anstieg der Kapazität unterhalb der Einsatzspannung weist daher daraufhin, dass sich das Bauteil nicht wie ein idealer Plattenkondensator verhält und die Ladungsträgerverteilung $p(x)$ ebenfalls einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Kapazität des Bauteils hat.

9.1.3 Austrittsarbeit Aluminium

Da die Analyse der Impedanzspektren bei null Volt gezeigt hat, dass die Injektionsbarriere für Löcher an der Grenzfläche zwischen Lochtransportmaterial und Aluminium materialabhängig ist, wurde eine Variation der Austrittsarbeit Φ_{Al} durchgeführt. Diese Variation hat eine Veränderung der Injektionsbarriere Δ_{Al} zur Folge. Die Ergebnisse sind in Abbildung 104 gezeigt.

Der ohmsche Bereich der Strom-Spannungs-Kennlinien wird nicht beeinflusst, da der Stromfluss in diesem Spannungsbereich nur durch den Parallelwiderstand R_p bestimmt ist. In den Strom-Spannungs-Kennlinien ist der größte Einfluss innerhalb des exponentiell ansteigenden Bereiches zu erkennen. Für einen abnehmenden Wert der Austrittsarbeit des Aluminiums, beziehungsweise für einen ansteigenden Wert der Injektionsbarriere Δ_{Al} , verschiebt sich die Einsatzspannung zu höheren Werten und die Kennlinie steigt steiler an. Dies wird auch innerhalb des Steigungsexponenten β sichtbar. Hier ist ein Maximum erkennbar, welches mit abnehmender Austrittsarbeit kontinuierlich ansteigt und sich zu höheren Spannungen verschiebt. Dies bedeutet, dass der Stromfluss für abnehmende Werte der Austrittsarbeit der Aluminium-Kathode, was bei gleichbleibendem Wert der Austrittsarbeit der ITO-Anode einem größer werdenden Built-In-Feld entspricht, stärker durch die Injektion limitiert wird. Der Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie für hohe Spannungen ist hingegen unverändert.

In der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinie verschiebt sich das Maximum oberhalb der Einsatzspannung mit

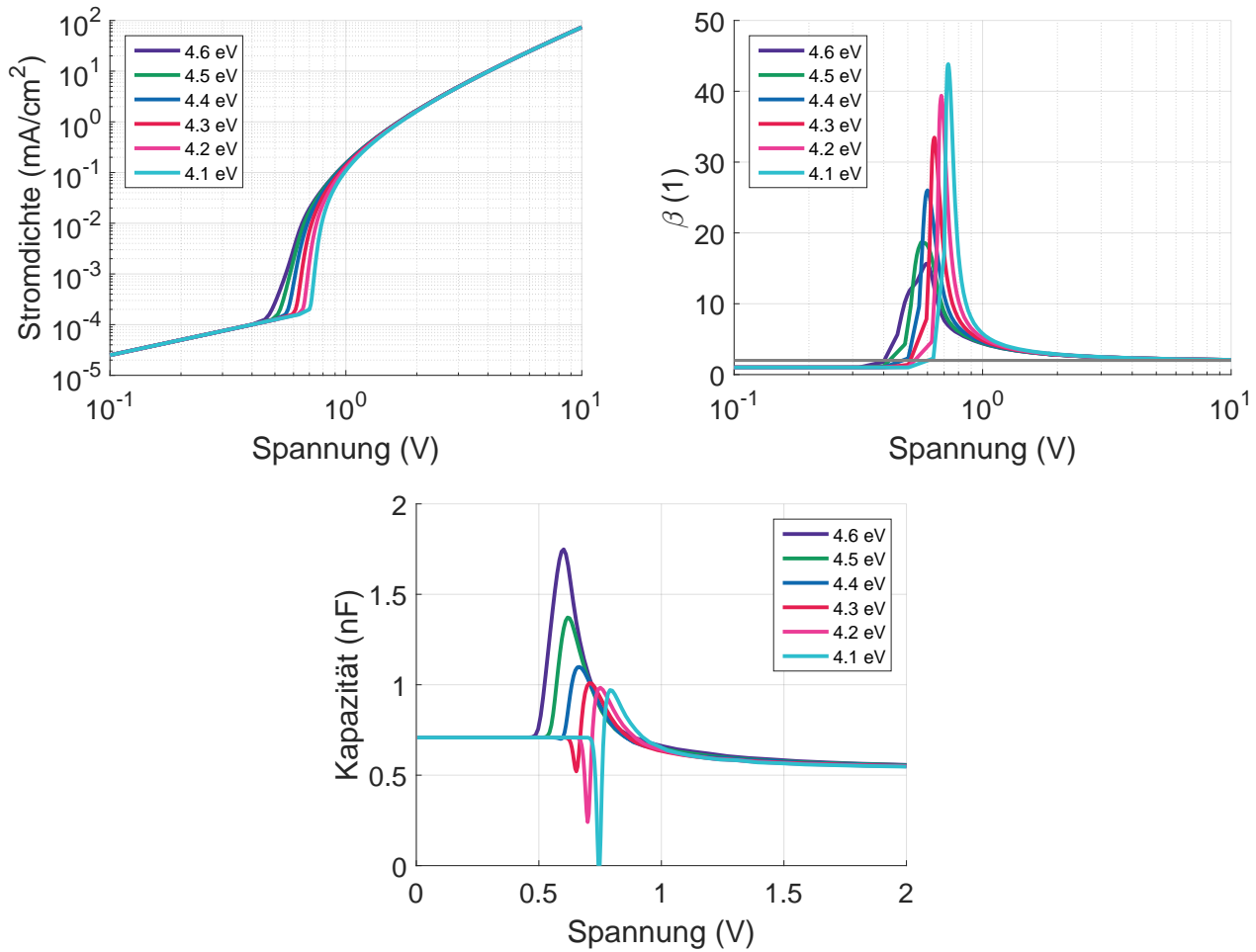


Abbildung 104: Simulation der Strom-Spannungs-Kennlinien, des Steigungsexponenten β sowie der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien für eine variierende Austrittsarbeit Φ_{Al} der Aluminium-Elektrode. Um den Einfluss der Veränderung der Austrittsarbeit Φ_{Al} auf die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien zu verdeutlichen, wurde hier ein vergrößerter Ausschnitt als in den vorherigen Graphen gewählt.

zunehmender Injektionsbarriere Δ_{Al} zu höheren Spannungen. Außerdem verringert sich der Wert des Maximums mit einem abnehmenden Wert der Austrittsarbeit Φ_{Al} kontinuierlich. Ab einem Wert von 4,3 eV ist vor dem Maximum sogar ein leichter Abfall der Kapazität zu erkennen. Dieser Abfall ist überraschend und entspricht nicht den Erwartungen. Der Abfall verstärkt sich für kleinere Werte der Austrittsarbeit zunehmend, sodass die Kapazität sogar kurzzeitig einen Wert von 0 nF erreicht. Die aus den unterschiedlichen Energieniveaus resultierende Verteilung der Ladungsträger sowie das spannungsabhängige Zusammenspiel von Drift und Diffusion, scheinen einen negativen Beitrag zur Kapazität zur liefern. Die könnte auf die resultierenden Raumladungszonen im Bauteil sowie der Anteil an injizierten Ladungsträgern pro Spannung zurückzuführen sein. Der Verlauf der Kapazität bei niedrigen und hohen Spannungen hingegen wird durch die Variation der Austrittsarbeit Φ_{Al} nicht beeinflusst. Das heißt für kleine Spannungen verläuft die Kapazität konstant, während die Kapazität für große Spannungen durch die zunehmende Drift abnimmt.

9.1.4 Beweglichkeit

In der Analyse der Impedanzspektren bei null Volt war ein Ergebnis, dass der Wert der Lochbeweglichkeit mit steigender p-Dotierung um mehrere Größenordnung ansteigt. Die Beweglichkeit der p-dotierten Schicht wird im Vergleich zur undotierten Schicht mehrere Größenordnungen größer sein. Da sich auch

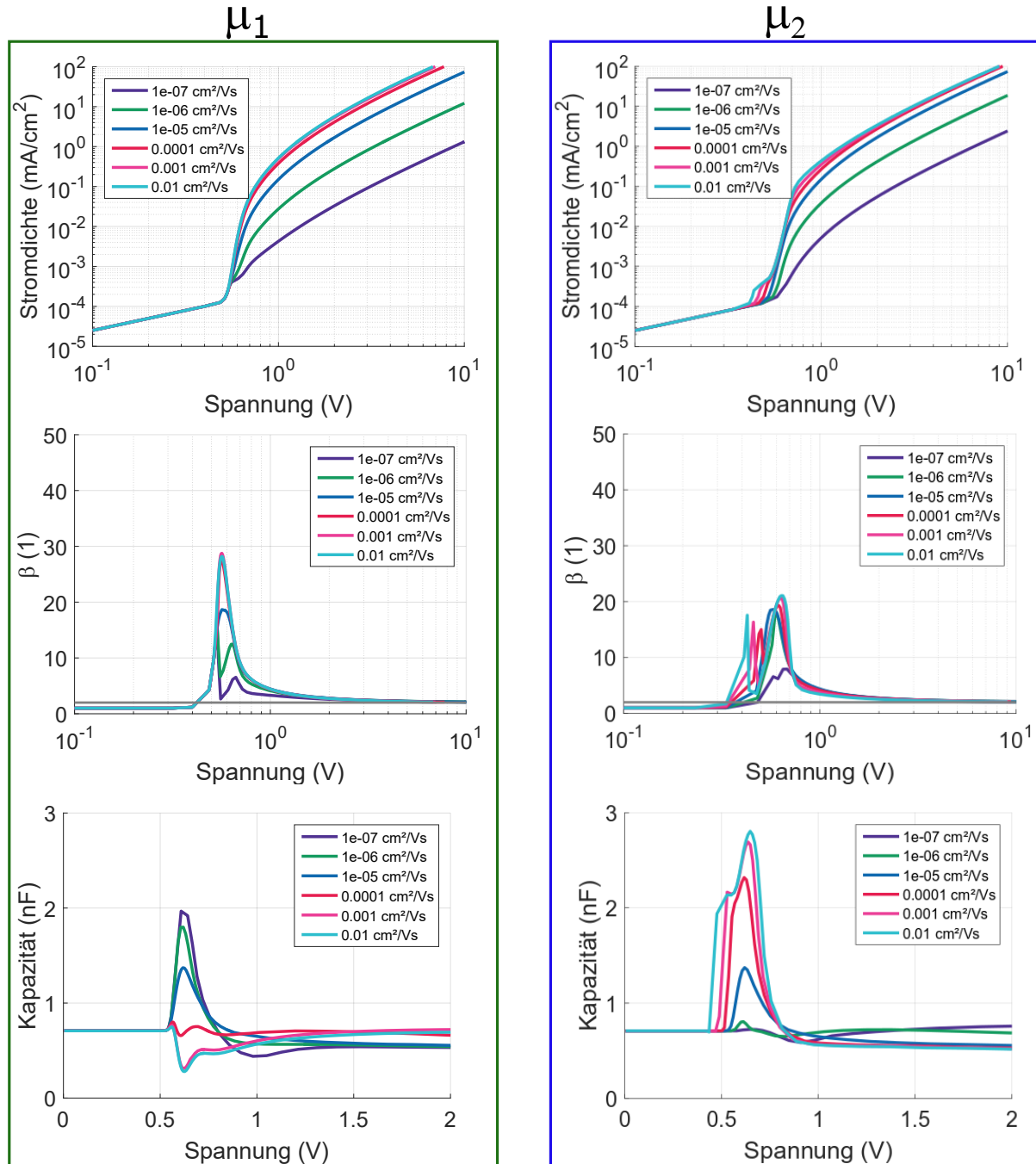


Abbildung 105: Simulation der Strom-Spannungs-Kennlinien, des Steigungsexponenten β sowie der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien für eine variierende Lochbeweglichkeit μ . **Links:** Variation der Beweglichkeit μ_1 der p-dotierten Schicht. **Rechts:** Variation der Beweglichkeit μ_2 der undotierten Schicht. Die Kennlinien mit einem Wert von $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ sind jeweils identisch.

die Beweglichkeiten der undotierten Lochtransportmaterialien um mehrere Größenordnungen unterscheiden, besteht die Möglichkeit, dass sich die Beweglichkeit der ersten Schicht μ_1 und die Beweglichkeit der zweiten Schicht μ_2 unterscheiden. Daher wird im Folgenden der Einfluss von μ_1 und μ_2 auf die elektrischen Bauteilkennlinien diskutiert. Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 105 dargestellt.

Für kleine Spannungen weisen alle simulierten Strom-Spannungs-Kennlinien ein ohmsches Verhalten auf. Ab einer Spannung von 0,5 V steigt die Stromdichte für alle Beweglichkeiten stark an. Je kleiner die Lochbeweglichkeit ist, desto kürzer dauert jedoch der exponentielle Anstieg der Stromdichte oberhalb der Einsatzspannung. Die Kennlinien flachen für kleinere Beweglichkeiten bereits bei einer kleineren Stromdichte ab. Dies führt dazu, dass sich die simulierten Kennlinien auffächern. Die Stromdichte ist für kleine Werte der Lochbeweglichkeiten um mehrere Größenordnungen kleiner als für die größten Werte von μ_1 bzw. μ_2 innerhalb der Simulation. Dies ist im Einklang mit dem Mott-Gurney Gesetz, bei welchem die Stromdichte j für raumladungsbegrenzte Ströme direkt mit der Beweglichkeit μ skaliert. Da bei den zweischichtigen Bauteilen der Stromfluss durch die geringere Beweglichkeit limitiert ist, verändert sich mit variierenden μ_1 und μ_2 daher die Stromdichte des gesamten Bauteils. Die Effekte der Variation der beiden Beweglichkeiten ist qualitativ der Gleiche. Ab einem Wert von 0,0001 cm²/Vs für μ_1 als auch für μ_2 weist die Stromdichte keinen signifikanten Anstieg mehr auf. Für einen Anstieg der Beweglichkeit μ_2 über den Wert von 0,0001 cm²/Vs ist jedoch der Übergang zwischen exponentiellem Anstieg und dem SCLC-Bereich deutlich ausgeprägter. Außerdem bildet sich um die Einsatzspannung eine kleine Stufe. Für eine Variation von μ_1 liegt die Stufe leicht oberhalb der Einsatzspannung, für eine Variation von μ_2 liegt die Stufe leicht unterhalb der Einsatzspannung.

Diese Abhängigkeit ist auch in dem Spannungsexponenten β zu erkennen. Für kleine Werte von μ_1 weist β zwei Maxima auf, welche mit zunehmendem Wert der Beweglichkeit ineinander verschwimmen. Dies bedeutet, dass sich die Limitierung des Stromflusses durch die Injektion mit zunehmender Spannung verändert. Dies könnte auf die Spannungsabhängigkeit der Grenzflächeneigenschaften zwischen ITO und Organik sowie auf die unterschiedlichen Leitfähigkeiten der ersten und zweiten Schicht, aufgrund der unterschiedlichen Beweglichkeiten, zurückgeführt werden. Das Hauptmaximum sättigt bei einem Wert von knapp unter 30. Für die Variation der Beweglichkeit μ_2 weist β sogar mehrere Maxima auf.

In den Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien hat die Lochbeweglichkeit in der ersten Schicht einen sehr großen Einfluss und bestimmt, ob das Maximum oberhalb der Einsatzspannung vorhanden ist oder nicht. Für Werte bis 10⁻⁵ cm²/Vs steigt die Kapazität oberhalb von 0,5 V an und fällt für hohe Spannungen wieder ab. Dies ist in Einklang mit den zuvor gezeigten Parametervariationen und den Messungen. Das Maximum in der Kapazität bildet sich folglich aus dem Zusammenspiel aus der Diffusion und der Drift der Ladungsträger. Mit zunehmender Beweglichkeit sinkt der Wert des Maximums jedoch kontinuierlich ab. Oberhalb von 10⁻⁴ cm²/Vs bildet sich ein zweites Maximum. Außerdem steigt die Kapazität für höhere Spannungen wieder an. Für noch größere Werte der Lochbeweglichkeit sinkt die Kapazität oberhalb der Einsatzspannung zunächst ab und steigt daraufhin für weiter zunehmende Spannungen wieder an. Der Abfall des Maximums in der Kapazität kann auf die zunehmende Leitfähigkeit aufgrund der ansteigenden Beweglichkeit zurückgeführt werden. Dadurch fällt die Diffusion anteilmäßig schwächer ins Gewicht, da die Drift der Ladungen aufgrund der höheren Beweglichkeit stärker ins Gewicht fällt. Dieses Simulationsergebnis ist ein sehr gutes Beispiel dafür, dass die Kapazitäts-Spannungs-

Kennlinien sehr viel sensitiver sind als die Strom-Spannungs-Kennlinien: Obwohl sich der Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinien ab einer Lochbeweglichkeit von $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nicht mehr verändert, verändern sich die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien radikal. Außerdem ist die Spannungsabhängigkeit der Kapazität deutlich anders, wenn μ_1 größer ist als μ_2 . Sobald der Wert von μ_2 über den Wert von μ_1 mit $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ steigt, wächst das Maximum in der Kapazität deutlich an und es bilden sich sogar mehrere Maxima, die sich gegenseitig überlagern. Dieses Verhalten weicht deutlich von dem Verhalten eines Plattenkondensators ab. Außerdem stellt die Erhöhung von μ_2 über den Wert von μ_2 in der Simulation einen Fall dar, welcher in der Realität so nicht auftreten würde. Die Analyse bei null Volt hat gezeigt, dass durch die p-Dotierung die Beweglichkeit der ersten Schicht deutlich über der Beweglichkeit der undotierten, zweiten Schicht liegen wird. Der Anstieg der Kapazität mit ansteigender Beweglichkeit von μ_2 ist daher kritisch zu betrachten.

An dieser Stelle soll nochmal zum Übergang vom P- zum PI-Bauteil aus Abbildung 93 verwiesen werden. Hier war ein deutlicher Anstieg der Stromdichte mit zunehmender P-Dotierung zu erkennen. Der Vergleich der Messung aus Abbildung 93 mit den Simulationsergebnissen mit variierenden Beweglichkeiten zeigt, dass der Anstieg der Stromdichte auf eine größere Lochbeweglichkeit aufgrund der P-Dotierung zurückgeführt werden kann. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen aus der Analyse der Impedanzspektren bei null Volt.

9.1.5 Ionisationspotential

Die Photoelektronenspektroskopie sowie die RIKEN-Messungen haben gezeigt, dass sich die Ionisationspotentiale der einzelnen Lochtransportmaterialien unterscheiden. Um den Einfluss dieses Parameters auf die elektrischen Kennlinien zu verstehen, wurde er daher im Rahmen der Simulation variiert. Da sich das Ionisationspotential durch die P-Dotierung nicht ändert, wurde der Wert für IP_1 und IP_2 identisch angenommen. Die dazugehörigen Simulationsergebnisse sind in Abbildung 106 dargestellt.

Mit zunehmenden Ionisationspotential verschiebt sich die Strom-Spannungs-Kennlinie zu höheren Spannungen. Bis zu einem Wert von 6,5 eV wird die Steigung der Kennlinie erst größer, was sich in einem Anstieg des Maximums des Steigungsexponenten β niederschlägt. Für weiter ansteigende Werte des Ionisationspotentials ist ein wellenartiger Verlauf innerhalb des exponentiellen Anstieg der Stromdichte zu erkennen. Innerhalb des Steigungsexponent β bildet sich hier ein zweites Maximum aus. Einhergehend mit dieser Entwicklung verlaufen die Strom-Spannungs-Kennlinien deutlich flacher als für kleine Werte des Ionisationspotentials. Der wellenartige Verlauf in dem steilen Bereich der Strom-Spannungs-Kennlinien kann u. a. auf die Bildung von Raumladungszonen aufgrund der variierten Ionisationspotentiale zurückgeführt werden. Durch die Raumladungszonen an den Grenzflächen können sich elektrische Felder innerhalb des Bauteils bilden, welche die spannungsabhängigen Injektionseigenschaften beeinflussen können. Dadurch kann sich auch die Limitierung des Stromflusses durch die Injektion, welche durch den Exponenten β repräsentiert wird, verändern. Für hohe Spannungen laufen alle Strom-Spannungs-Kennlinien wieder zusammen, im Einklang mit dem Mott-Gurney-Gesetz nimmt β den Wert zwei an.

Innerhalb der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien verschiebt sich das Maximum oberhalb der Einsatzspannung zunächst zu hohen Spannungen, wird größer und verbreitert sich. Ab einem Ionisationspotential von 6,6 eV bildet sich eine weitere Schulter innerhalb des Maximums aus. Mit weiter ansteigenden Wert des Ionisationspotentials verschiebt sich diese Schulter zu höheren Spannungen, wodurch ein zweites

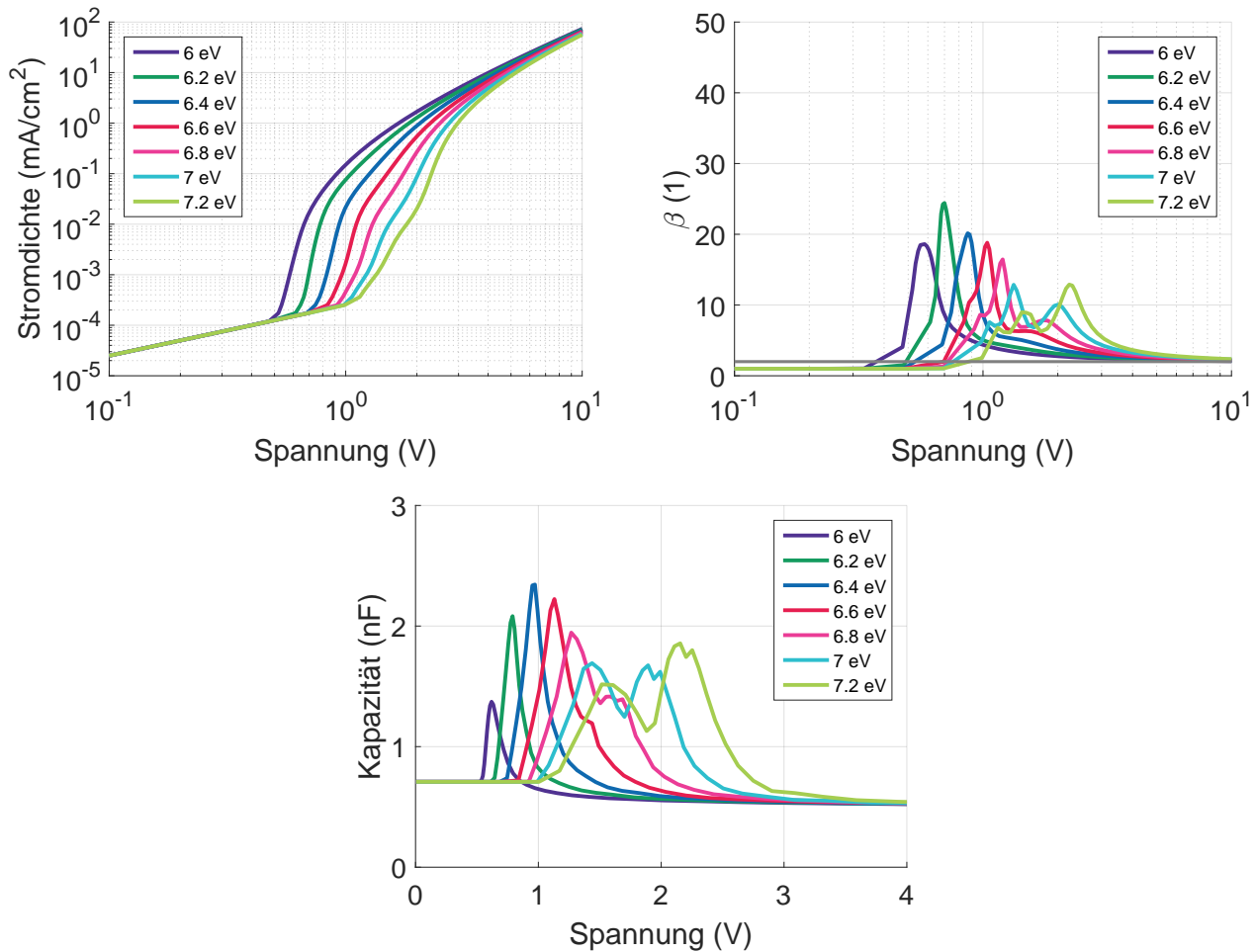


Abbildung 106: Simulation der Strom-Spannungs-Kennlinien, des Steigungsexponenten β sowie der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien für ein variiertes Ionisationspotential IP der undotierten Schicht. Um den Einfluss der Veränderung des Ionisationspotentials auf die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien zu verdeutlichen, wurde hier ein vergrößerter Ausschnitt gewählt.

Maximum innerhalb der Kapazität gebildet wird. Die Verbreiterung des Maximums in den Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien weist daraufhin, dass die Diffusion der Ladungsträger über einen größeren Spannungsbereich gegenüber der Drift dominiert. Die Aufspaltung der Maxima weist zudem daraufhin, dass es unterschiedliche physikalische Effekte gibt, welche sich auf die Diffusion der Ladungsträger auswirken. Dies spiegelt sich auch in dem wellenartigen Verlauf des steilen Bereichs der Strom-Spannungs-Kennlinien wieder. Einer dieser Effekte kann zum Beispiel die Spannungsabhängigkeit von Raumladungszonen und deren Einfluss auf die Injektion von Ladungsträgern sein.

Der Anstieg des Maximums in den Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien mit zunehmenden Ionisationspotential innerhalb der Simulation ist im Einklang mit den Messungen. In den gemessenen Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien aus Abbildungen 98 bis 100 wiesen die Bauteile mit HTM-B das größte Maximum auf. HTM-B besitzt im Vergleich zu MTDATA und α -NPD das größte Ionisationspotential.

9.1.6 Zustandsdichte

Viele Publikationen diskutieren den Einfluss einer aufgeweiteten Zustandsdichte auf die Transporteigenschaften organischer Halbleiter [Sal+16; Ark+05; Olt+12]. Dabei werden i. d. R. unterschiedlichen Anteile diskutiert, wie beispielsweise eine gaussförmige Verteilung, exponentiell abfallende Anteile oder Fallenzustände. Da aus den UPS-Messungen der Lochtransportmaterialien hervorging, dass die Zustandsdichte stark materialabhängig ist, soll der Einfluss auf die elektrischen Kennlinien anhand einer Parameterstudie untersucht werden. Da die UPS-Messungen zudem ergeben haben, dass das Fermi-niveau für Löcher für die Lochtransportmaterialien zwischen 1,54 eV (vgl. MTDATA in Abbildung 86) und 1,93 eV (vgl. HTM-B aus Abbildung 23) liegt, werden die exponentiell verteilten Zustände den größten Einfluss auf die Ladungsträgerdichte besitzen. Daher wurde im Rahmen dieser Parametervariation die exponentielle Zerfallskonstante aus Gleichung 73 variiert. Die Zerfallskonstante λ ist in diesem Zusammenhang ein Maß für die Verteilung der Zustände in dem exponentiell abfallenden Anteil der Zustandsdichte.

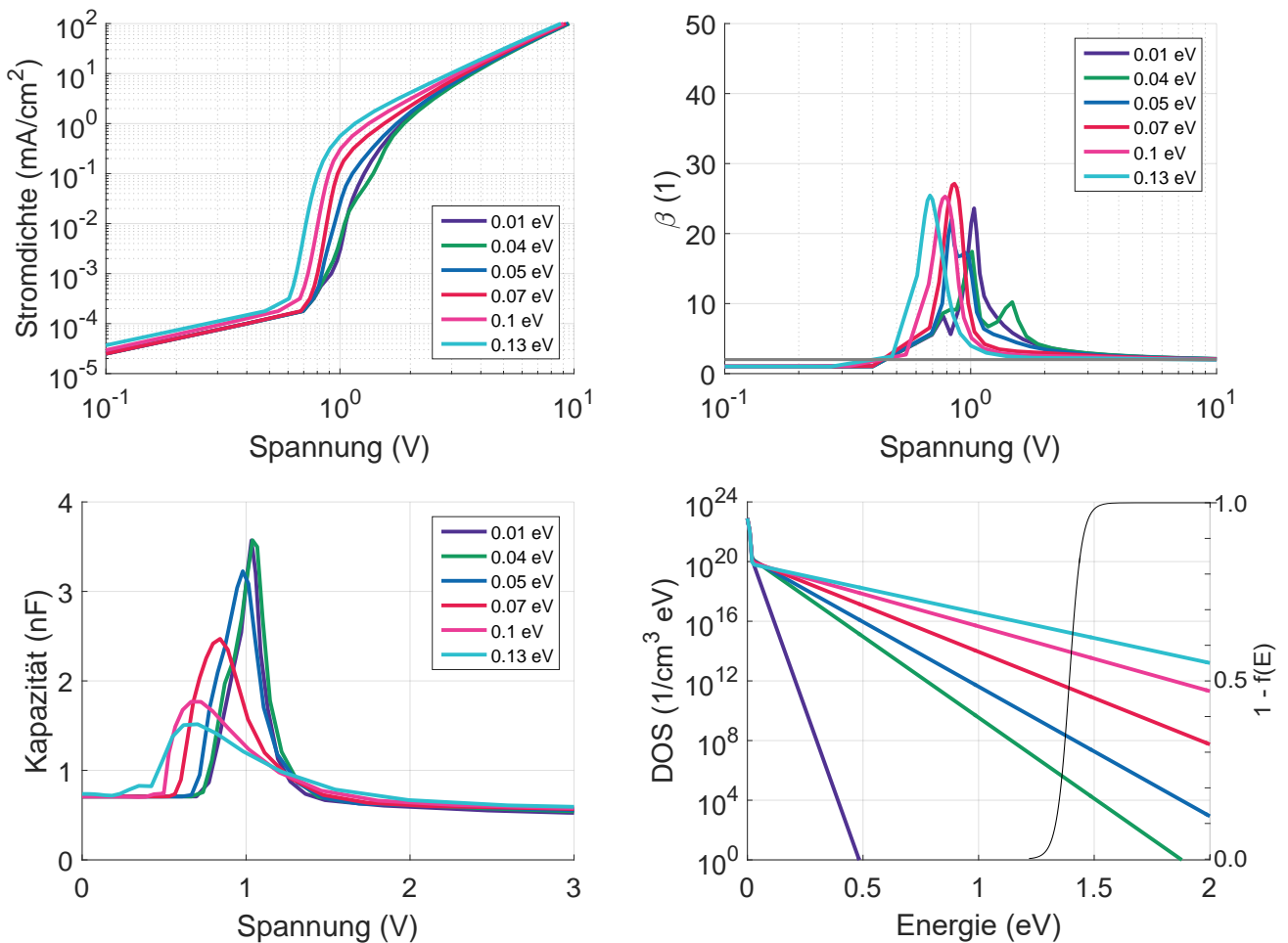


Abbildung 107: Simulation der Strom-Spannungs-Kennlinien, des Steigungsexponenten β sowie der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien für eine variierende exponentielle Zerfallskonstante λ des p-dotierten und undotierten Lochtransportmaterials. Das Maximum des Ionisationspotentials liegt in dieser Darstellung bei 0 eV. Für die Simulation wurde eine Breite σ von 5 meV und eine Anzahl von 10^{25} 1/m³ exponentiell verteilten Zuständen N_{exp} angenommen (vgl. Gleichung (73)).

Je größer λ ist, desto weiter entfernt sich die Zustandsdichte von diskreten Energieniveaus. Dies ist in der Abbildung 107 angedeutet, wo die Fermiverteilung für Löcher für einen Wert von 1,4 eV in die Zustandsdichte mit eingezeichnet ist. Es kommt nur im Rahmen der exponentiell verteilten Zustände zu einer signifikanten Überlappung und somit zu einem Beitrag zur Ladungsdichte. Da sich die Position der Fermiverteilung mit zunehmender Spannung verändert, hat die Zustandsdichte einen unmittelbaren Einfluss auf die Injektionseigenschaften des Bauteils und somit auch des Materiales. Der Fokus liegt daher im Folgenden auf dem Einfluss der exponentiell verteilten Zustände auf die elektrischen Bauteilkennlinien.

Der ohmsche Bereich der Strom-Spannungs-Kennlinien wird durch eine Veränderung der Zustandsdichte nur marginal verändert. Hier ist mit zunehmenden Wert für λ ein marginaler Anstieg der Stromdichte zu erkennen. Die Einsatzspannung der Strom-Spannungs-Kennlinien verschiebt sich mit einer Vergrößerung der Zerfallskonstante λ niedrigeren Spannungen. Die verringerte Einsatzspannung kann auf einen erhöhten Überlapp zwischen der Fermiverteilung für Löcher und der Zustandsdichte, aufgrund des höheren Wert für λ , zurückgeführt werden. Zudem verändert sich die Steigung innerhalb der Strom-Spannungs-Kennlinie. Für einen Wert von 0,04 eV ist sogar ein wellenförmiger Verlauf zu erkennen. Dies spiegelt sich auch im Steigungsexponenten β wieder. Er verschiebt sich mit zunehmendem λ zu niedrigeren Spannungen und bildet für einen Wert von 0,04 eV ein Doppel-Maximum aus. Der wellenartige Verlauf in der Strom-Spannungs-Kennlinie sowie die Maxima in dem Verlauf von β , können zum einen aus den veränderten Injektionseigenschaften aufgrund der aufgeweiteten Zustandsdichte resultieren. Zum anderen können sich auch die Grenzflächeneigenschaften der Kontakte im Bauteil mit verbreiteter Zustandsdichte verändern.

Innerhalb der Kapazität sind mit zunehmenden Wert für λ drei prinzipielle Effekte zu erkennen. Zum einen verkleinert sich das Maximum oberhalb der Einsatzspannung und verschiebt sich zeitgleich zu kleineren Spannungen. Die Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Spannungen ist daher deutlich größer, als die Verschiebung die in den Strom-Spannungs-Kennlinien für einen zunehmenden Wert von λ zu erkennen war. Des Weiteren verbreitert sich das Maximum deutlich. Aufgrund der verbreiterten Zustandsdichte scheint sich das Gegenspiel aus Drift und Diffusion im Bauteil stark zu verändern. Je breiter die Zustandsdichte ist, desto höher ist der Überlapp aus Zustandsdichte und der Fermiverteilung, was in einer höheren intrinsischen Ladungsträgerkonzentration resultiert. Daher nimmt der Anteil der Diffusion gegenüber der Drift ab und das Maximum fällt ab. Bei niedrigen und hohen Spannungen bleibt der Verlauf der Kapazität unverändert.

9.1.7 Korrelation der Parameter

Der Vergleich der Parametervariationen zeigt, dass manche Parameter einen ähnlichen Bereich der elektrischen Kennlinien beeinflussen. So führen z. B. der Anstieg der Austrittsarbeit Φ_{Al} sowie der Anstieg des Ionisationspotentials IP zu einer Verschiebung der Strom-Spannungs-Kennlinien zu höheren Spannungen. Der Anstieg der exponentiellen Zerfallskonstante λ hingegen verschiebt die Strom-Spannungs-Kennlinie zu niedrigeren Spannungen, da die Injektion durch eine breitere Zustandsdichteverteilung bei niedrigeren Spannungen begünstigt wird. Diese Simulationsparameter sind daher miteinander korreliert. Weist ein Bauteil beispielsweise ein breites Maximum innerhalb der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien auf, was auf eine verbreiterte Zustandsdichte hindeuten kann, so verschieben sich innerhalb der Si-

mulation Strom und Kapazität zu niedrigeren Spannungen. Um diesen Effekt zu kompensieren, muss entweder das Ionisationspotential oder die Austrittsarbeit des Aluminiums vergrößert werden. D.h. die Wahl unterschiedlicher Parameter kann theoretisch zu einem ähnlichen Ergebnis führen und ist nicht immer eindeutig.

9.2 Parameterextraktion anhand der Strom- und Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien

Die vorangegangenen Parametervariationen haben gezeigt, dass sowohl die Strom-Spannungs- als auch die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien stark durch die unterschiedlichen Anpassungsparameter beeinflusst werden. Sowohl die Steigung in den Strom-Spannungs-Kennlinien als auch die Lage, Breite und Höhe des Maximums in den Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien wird dabei maßgeblich durch die Injektions- und Transporteigenschaften bestimmt. Daher wurden die gemessenen Bauteilkennlinien im nächsten Schritt quantitativ mit dem theoretischen Modell eines zweischichtigen Bauteils angepasst. Im Rahmen der quantitativen Beschreibung der elektrischen Bauteilkennlinien wurden folgende Simulationsparameter angepasst:

Parallelwiderstand R_p

Die Analyse der Impedanzspektren bei null Volt hat ergeben, dass sich die Querleitfähigkeit der Materialien unterscheiden. Da bei allen Bauteilen eine p-dotierte und eine undotierte Schicht des Lochtransportmaterials vorhanden ist, können hier Leckströme in lateraler Richtung fließen. Der Unterschied macht sich direkt in den Strom-Spannungs-Kennlinien bemerkbar: Der ohmsche Bereich der Kennlinien unterhalb der Einsatzspannung weist beispielsweise für α -NPD eine maximale Stromdichte von $1 \cdot 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ auf, wohingegen für die Bauteile mit MTDATA ein Wert von $1 \cdot 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$ gemessen wurde. Daher wird dieser parasitäre Parallelwiderstand als Anpassungsparameter gewählt.

Austrittsarbeit Φ_{Al}

Der Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinien hat gezeigt, dass sich die Einsatzspannung der Bauteile untereinander unterscheiden kann. Dies kann u. a. aufgrund einer variierenden Austrittsarbeit des Aluminium auf Grund von Grenzflächendipolen oder Verunreinigungen (bspw. Restgase oder Oxidation) bedingt sein. Weiterhin ergab sich aus der Analyse der Impedanzspektren bei null Volt, dass sich die Injektionsbarriere für Löcher Δ_{Al} für HTM-B und α -NPD deutlich unterscheiden. Daher wurde auch die Austrittsarbeit der Aluminium-Elektrode für die Anpassung freigegeben.

Permittivität ϵ

Die IR-Ellipsometrie-Messungen des p-dotierten und undotierten HTM-B und α -NPD haben gezeigt, dass sich die Permittivität der Lochtransportmaterialien mit P-Dotierung nur marginal ändert. Sie unterscheidet sich jedoch von Material zu Material. Daher wurde für beide Schichten dieselbe Permittivität gewählt. Da sich der Wert direkt in der Kapazität niederschlägt, wurde auch die Permittivität als Anpassungsparameter zugelassen.

Anzahl der ionisierten Akzeptormoleküle N_{A1}

Die Analyse der Impedanzspektren bei null Volt hat ergeben, dass sich die Anzahl der ionisierten Akzeptormoleküle für das p-dotierte HTM-B und α -NPD deutlich unterscheidet. Des Weiteren hat die Parametervariation im Rahmen der zweischichtigen Bauteile gezeigt, dass dieser Parameter einen großen Einfluss auf die Breite und Position des Maximums innerhalb der Kapazität-Spannungs-Kennlinien hat. Da in jedem der betrachteten Bauteile eine p-dotierte Injektionsschicht vorhanden ist, wird die Anzahl der ionisierten Akzeptormoleküle N_{A1} in der ersten Schicht in der Anpassung ermittelt.

Zustandsdichte

In Abbildung 107 sind sowohl eine verbreiterte Zustandsdichte als auch die Fermiverteilung für Löcher dargestellt. Aufgrund des gemessenen Ferminiveaus aus den Photoelektronenspektroskopie-Messungen werden die exponentiell verteilten Zustände den größten Einfluss auf die Ladungsträgerverteilung im Bauteil besitzen. Daher wurde die Zerfallskonstante λ im Rahmen der Anpassung als Anpassungsparameter zugelassen.

Lochbeweglichkeit μ

Die Lochbeweglichkeit μ der Lochtransportmaterialien hängt stark von der p-Dotierung ab. Des Weiteren ist die Beweglichkeit stark materialabhängig. Daher wurde sowohl für die erste als auch für die zweite Schicht die Lochbeweglichkeit als Anpassungsparameter zugelassen. Die Parameter sind in Tabelle 9 als μ_1 und μ_2 bezeichnet.

Ionisationspotential IP

Die Photoelektronenspektroskopie-Messungen haben ergeben, dass sich die Ionisationspotentiale der Lochtransportmaterialien unterscheiden. Da sich der Wert des Ionisationspotentials mit p-Dotierung nicht verändert, wurde für beide Schichten derselbe Wert des Ionisationspotentials IP als Anpassungsparameter gewählt.

Die Ergebnisse der simultanen Anpassung für die zweischichtigen Bauteile sind in den Abbildungen 108 bis 110 sowie in Tabelle 9 gezeigt. Dabei werden zunächst die Ergebnisse der Strom-Spannungs- und anschließend die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien vergleichend diskutiert. Die durchgezogenen Linien stellen dabei die Simulation dar, die Kreise stellen die Messpunkte für die Stromdichte und Kapazität bei einer Frequenz von 2,7 kHz beziehungsweise 720 Hz für MTDATA dar. Für MTDATA wurde an dieser Stelle eine kleinere Frequenz als für HTM-B und α -NPD gewählt, da das Maximum in der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinie bei 2,7 kHz nicht mehr sichtbar ist.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauteile mit HTM-B und α -NPD können sehr gut mit Hilfe des theoretischen Modells beschrieben werden. Der ohmsche Bereich, der exponentiell ansteigende sowie der abflachende Bereich für hohe Spannungen werden sehr gut theoretisch beschrieben. Für die Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauteile mit MTDATA weichen Simulation und Messung jedoch deutlich stärker voneinander ab. Zum einen weisen die Strom-Spannungs-Kennlinien für MTDATA unterschiedliche Einsatzspannungen auf, welche aufgrund von unterschiedlichen Wartezeiten während der Bedampfung auftreten können. Da innerhalb der Simulation dieselbe Austrittsarbeit für alle Kennlinien angenommen

wurde, kann diese Variation nicht durch die Simulation abgebildet werden. Eine weitere Abweichung ist bei höheren Spannungen zu erkennen. Für hohe Spannungen ist die berechnete Stromdichte deutlich kleiner als die gemessene Stromdichte. Die simulierten Strom-Spannungs-Kennlinien flachen für MT-DATA deutlich stärker ab als die gemessenen, was auf den Effekt einer feldabhängigen Beweglichkeit, welche mit zunehmender Spannung zunimmt, hinweist. Auch die Aufspaltung der Strom-Spannungs-Kennlinien im exponentiell ansteigenden Bereich kann durch das Modell nicht korrekt beschrieben werden. Die Abweichung zwischen Messung und Simulation könnte gegebenenfalls durch eine feldabhängige Beweglichkeit verbessert werden: Wenn die Beweglichkeit mit zunehmender Spannung bzw. elektrischen Feld ansteigt, würde auch die Stromdichte mit zunehmender Spannung deutlich stärker ansteigen.

Die Übereinstimmung der simulierten und gemessenen Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien ist stark materialabhängig. Für α -NPD beispielsweise stimmt der qualitative Verlauf gut überein. Die Schichtdickenabhängigkeit unterhalb der Einsatzspannung weist jedoch Abweichungen auf. So wird die simulierte Kapazität im Fall der Schichtdicke von 100 nm z. B. unterschätzt, für die anderen Schichtdicken hingegen wird ein zu großer Wert für die Kapazität berechnet. Oberhalb der Einsatzspannung weisen die simulierten Kennlinien für eine Schichtdicke von 100 nm einen Abfall auf, welcher in dieser Form nicht gemessen wurde. Auch die Höhe des simulierten Maximums ist höher als das gemessene. Außerdem fallen die gemessenen Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien deutlich stärker ab als die simulierten Kennlinien. Für HTM-B ist die Schichtdickenabhängigkeit der Kapazität unterhalb der Einsatzspannung gut beschrieben. Auch der Anstieg der Kapazität oberhalb der Einsatzspannung wird qualitativ richtig durch die Simulation beschrieben. Die Breite des simulierten Maximums ist jedoch deutlich geringer als die Messung es zeigt. Auch die schichtdickenabhängige Position des Maximums wird durch die Simulation nicht korrekt wiedergegeben. Die Simulation bildet weder die Position noch die Breite qualitativ korrekt ab. Für MTDATA wurde in der Messung ein deutlich geringeres Maximum der Kapazität beobachtet als für die anderen Lochtransportmaterialien. Dieser Trend wird durch die Simulation qualitativ korrekt wiedergegeben. Jedoch treten quantitative Unterschiede auf. So gibt es innerhalb der Kennlinien mit MTDATA große Abweichungen oberhalb der Einsatzspannung. Die Simulation berechnet den Wert des Maximums

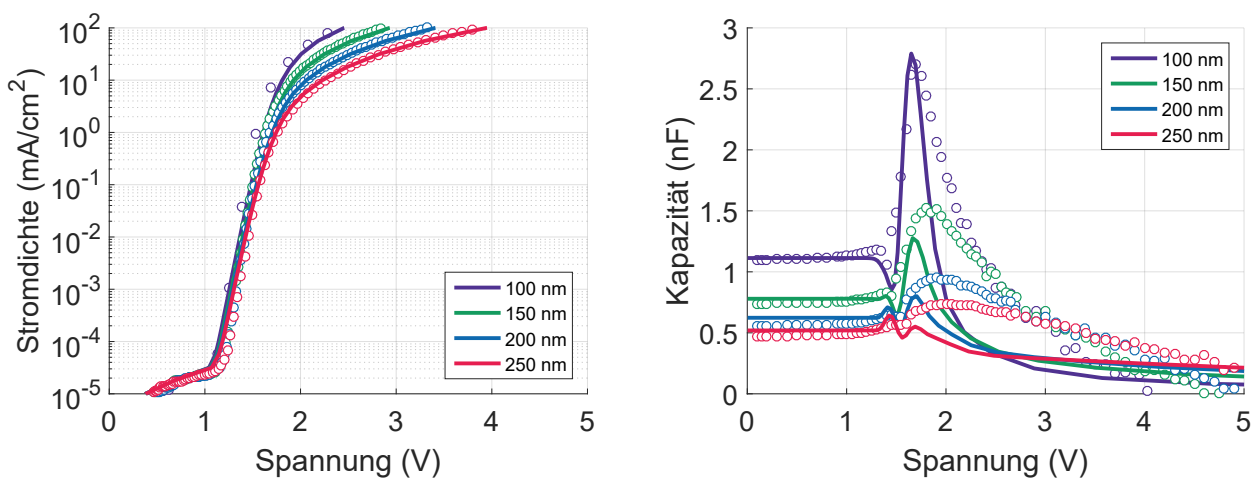


Abbildung 108: Simultane Anpassung der elektrischen Kennlinien für HTM-B. Die Kreise markieren die Messung, die durchgezogene Linie die Anpassung mit dem Drift-Diffusions-Modell.

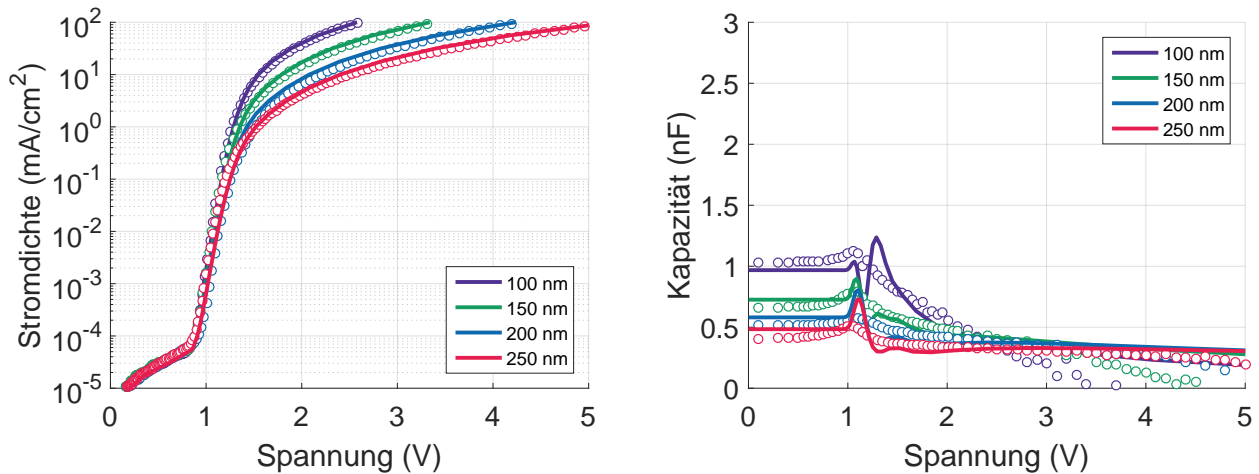


Abbildung 109: Simultane Anpassung der elektrischen Kennlinien für α -NPD. Die Kreise markieren die Messung, die durchgezogene Linie die Anpassung mit dem Drift-Diffusions-Modell.

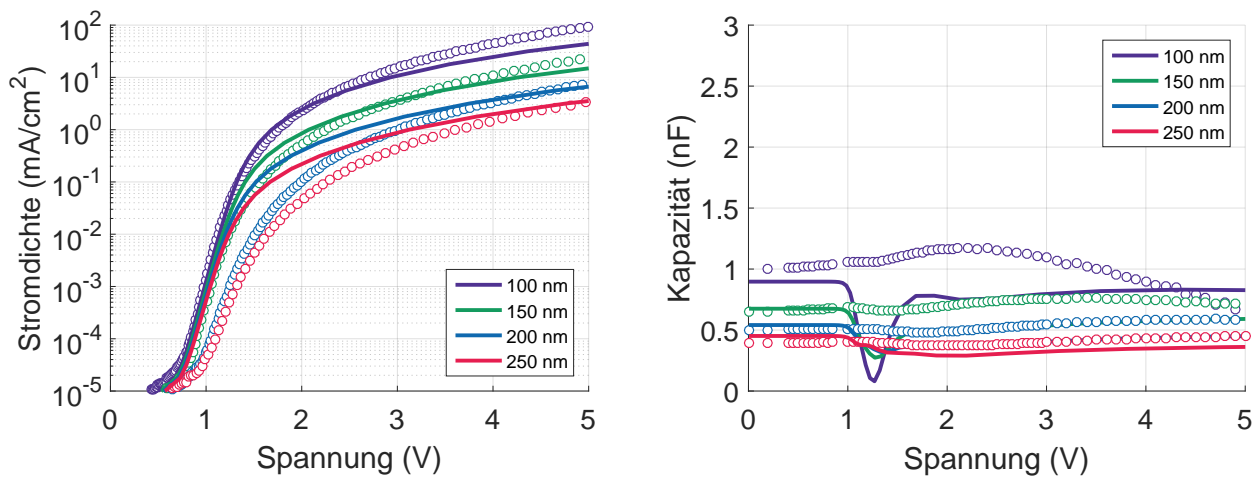


Abbildung 110: Simultane Anpassung der elektrischen Kennlinien für MTDATA. Die Kreise markieren die Messung, die durchgezogene Linie die Anpassung mit dem Drift-Diffusions Modell.

deutlich geringer als es gemessen wurde. Für eine Schichtdicke von 100 nm sinkt die simulierte Kapazität beispielsweise oberhalb der Einsatzspannung stark ab und verläuft für zunehmende Spannungen deutlich geringer als die gemessene Kapazität. Da sowohl die Parametervariation für zweischichtige Bauteile als auch die Analyse der Impedanzspektren bei null Volt gezeigt hat, dass die Kapazität bei null Volt maßgeblich durch die räumliche Verteilung der Ladungsträger im Bauteil bestimmt wird, kann die Abweichung daher auf eine nicht vollständig korrekt beschriebene Verteilung der Ladungsträger im Bauteil zurückgeführt werden. Die Ausbildung von Raumladungszonen sowie die Feldabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit kann die Abweichung zusätzlich verstärken.

Wie passen die in Tabelle 9 gelisteten extrahierten Bauteil- und Materialparameter zu den bisherigen Erkenntnissen?

Der parasitäre Parallelwiderstand wurde im Rahmen der Analyse der Impedanzspektren bei null Volt für HTM-B und α -NPD in Abhängigkeit der P-Dotierung bestimmt. In Abbildung 79 ist die Dotierabhängigkeit für beide Materialien gezeigt. Der Parallelwiderstand R_p ist für α -NPD insbesondere für

kleine Dotierungen kleiner als für HTM-B. Die Ergebnisse können quantitativ nicht verglichen werden, da es sich um zwei unterschiedliche Bauteile handelt: Bei den einschichtigen Bauteilen betrug die Schichtdicke der p-dotierten Schicht 100 nm. Bei den zweischichtigen Bauteilen betrug die Schichtdicke der p-dotierten Injektionsschicht nur 50 nm. Die Querleitfähigkeiten und somit die Werte von R_p werden sich daher unterscheiden. Im Rahmen der quantitativen Anpassung der Strom-Spannungs- und Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien wurde für die Bauteile mit HTM-B ein Wert von 0,95 G Ω extrahiert und für α -NPD ein Wert von 0,65 G Ω ermittelt. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der Analyse der Impedanzspektren bei null Volt, hier besaß α -NPD ebenfalls eine geringere Querleitfähigkeit. Für MTDATA gibt es keinen Vergleichswert. Die Bauteile mit MTDATA weisen im Vergleich die geringste Stromdichte im ohmschen Bereich der Strom-Spannungs-Kennlinien auf. Da MTDATA mit 1,70 G Ω den größten Wert des Parallelwiderstandes aufwies, ist der Wert konsistent mit den Strom-Spannungs-Kennlinien. Im Rahmen von zukünftigen Arbeiten kann eine Analyse der Impedanzspektren bei null Volt von einschichtigen Bauteilen genutzt werden, um für die Querleitfähigkeit einen quantitativen Vergleichswert zu erhalten. Der Wert der Austrittsarbeit der Aluminiumkathode Φ_{Al} variiert für die unterschiedlichen Lochtransportmaterialien zwischen 3,83 eV (HTM-B) und 4,30 eV (MTDATA). Aus Photoelektronenspektroskopie-Messungen wurde die Austrittsarbeit von Aluminium auf 4,2 eV bestimmt, aufgrund von Verunreinigungen und Oxidation kann sie jedoch variieren [HK66]. Eine Variation der Austrittsarbeit kann daher aufgrund von unterschiedlichen Präparationsbedingungen der einzelnen Bauteile erklärt werden. Die Permittivität der Lochtransportmaterialien skaliert u. a. den konstanten Anteil der Kapazität unterhalb der Einsatzspannung. Aus den IR-Ellipsometrie-Messungen wurde für HTM-B ein Wert von 2,81 bestimmt, für α -NPD wurde ein Wert für 3,0 ermittelt. Die in Tabelle 9 vorgestellten Werte sind deutlich größer: Für HTM-B wurde ein Wert von 4,4 bestimmt wohingegen für α -NPD ein Wert von 4,1 aus der Anpassung der elektrischen Bauteilkennlinien bestimmt wurden. Dieser Vergleich führt zu der Frage: Warum ist der bestimmte Wert für die Permittivität so viel größer? Eine Antwort hierfür liefert die Entwicklung der Kapazität aus Abbildung 94. Hier steigt die konstante Kapazität bei null Volt durch die Hinzunahme der p-dotierten Schicht deutlich an. Im Rahmen der Analyse der Impedanzspektren bei null Volt war ein Ergebnis, dass die Kapazität bei null Volt den Wert der geometrischen Kapazität übersteigen kann. Dieser Wert hängt wie in Tabelle 5 beschrieben von den unterschiedlichen Mittelwerten der räumlichen Verteilung der Ladungsträgerkonzentration $p(x)$ ab. Da sich durch das Hinzufügen der p-Dotanden die Raumladungszonen an den Kontakten und somit die räumliche Verteilung $p(x)$ verändert, verändert sich auch die Kapazität bei null Volt. Da sie ein Vielfaches der geometrischen Kapazität annehmen kann, wird auch die Permittivität, die aus der Anpassung der Kapazität bei null Volt resultiert, erhöht sein. Daher sind die Permittivitäten aus Tabelle 9 höher als die Werte die mit Hilfe der IR-Ellipsometrie-

Material	R_p (G Ω)	Φ_{Al} (eV)	ϵ (1)	N_{Al} (1/m ³)	λ (eV)	μ_1 $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	μ_2 $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	IP (eV)
HTM-B	0,95	3,83	4,4	$1,9 \cdot 10^{22}$	0,078	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	7,64
α -NPD	0,65	4,15	4,1	$8,0 \cdot 10^{21}$	0,063	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	7,00
MTDATA	1,70	4,30	3,85	$3,1 \cdot 10^{22}$	0,113	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	7,47

Tabelle 9: Anpassungsparameter aus der Anpassung der Strom-Spannungs-Kennlinien sowie der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien.

Messung bestimmt wurden. Der extrahierte Wert für HTM-B ist mit 4,4 größer als der extrahierte Wert von 4,1 für α -NPD, dieser Trend ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der IR-Ellipsometrie. Da jedoch sowohl die Permittivität, die Injektionsbarriere Δ_{ITO} und die Schichtdicke den Wert der Kapazität bei null Volt direkt beeinflussen, sind diese Anpassungsparameter stark miteinander korreliert. Bereits eine kleiner Abweichung in der korrekten Beschreibung der räumlichen Verteilung der Ladungsträger im Bauteil $p(x)$ kann zu sehr großen quantitativen Abweichungen in der theoretischen Beschreibung der Kapazität bei null Volt führen. Die Extraktion der Permittivität ist daher unterhalb der Einsatzspannung nicht eindeutig, weshalb der absolute Wert der extrahierten Permittivität von den Messergebnissen der IR-Ellipsometrie abweicht.

Der extrahierte Wert für die exponentielle Zerfallskonstante der Zustandsdichte λ bewegt sich zwischen 78 meV und 113 meV. Das Lochtransportmaterial MTDATA besitzt mit 113 meV den höchsten Wert. Mit dem größten Wert für λ liegt MTDATA am weitesten weg von der idealen Annahme von scharfen Bandkanten, wie in der Variation von Abbildung 107 verdeutlicht wird. Eine Möglichkeit den Wert experimentell zu bestimmen, wäre eine Anpassung der Zustandsdichte, die mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie ermittelt wurde. Da bei den Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden kein Monochromator benutzt wurde, könnte die experimentelle Bestimmung von λ Teil einer weiterführenden Arbeit sein.

Trotz der quantitativen Abweichungen können die qualitativen Trends der Strom- und Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien korrekt dargestellt werden. Lediglich für MTDATA wurden große Abweichungen beobachtet. Da in der bisherigen Anpassung eine konstante Beweglichkeit angenommen wurde, wird im folgenden Abschnitt exemplarisch der Einfluss einer feldabhängigen Beweglichkeit auf die elektrischen Kennlinien diskutiert.

9.2.1 Feldabhängige Beweglichkeit

Da die Anpassung der elektrischen Kennlinien aus dem vorherigen Abschnitt gezeigt hat, dass für MT-DATA die Stromdichte für hohe Spannungen zu niedrig berechnet wurde, wird in diesem Abschnitt der Einfluss einer feldabhängigen Beweglichkeit untersucht. Dabei wurde eine Poole-Frenkel-Beweglichkeit der Form

$$\mu = \mu(F) = \mu_0 \exp \left[\left(\frac{|F|}{F_{\mu 0}} \right)^{0.5} \right] \quad (71)$$

angenommen. Da durch die Einführung der Feldabhängigkeit ein weiterer Anpassungsparameter, nämlich die Feldabhängigkeit $F_{\mu 0}$ hinzukommt, wird in der folgenden Analyse die Feldabhängigkeit der ersten und zweiten Schicht gleichgesetzt. Dadurch wird eine weitere Vergrößerung des Parameterraumes verhindert. Der Einfluss der Feldabhängigkeit der Beweglichkeit auf die elektrischen Bauteilkennlinien ist in Abbildung 111 gezeigt.

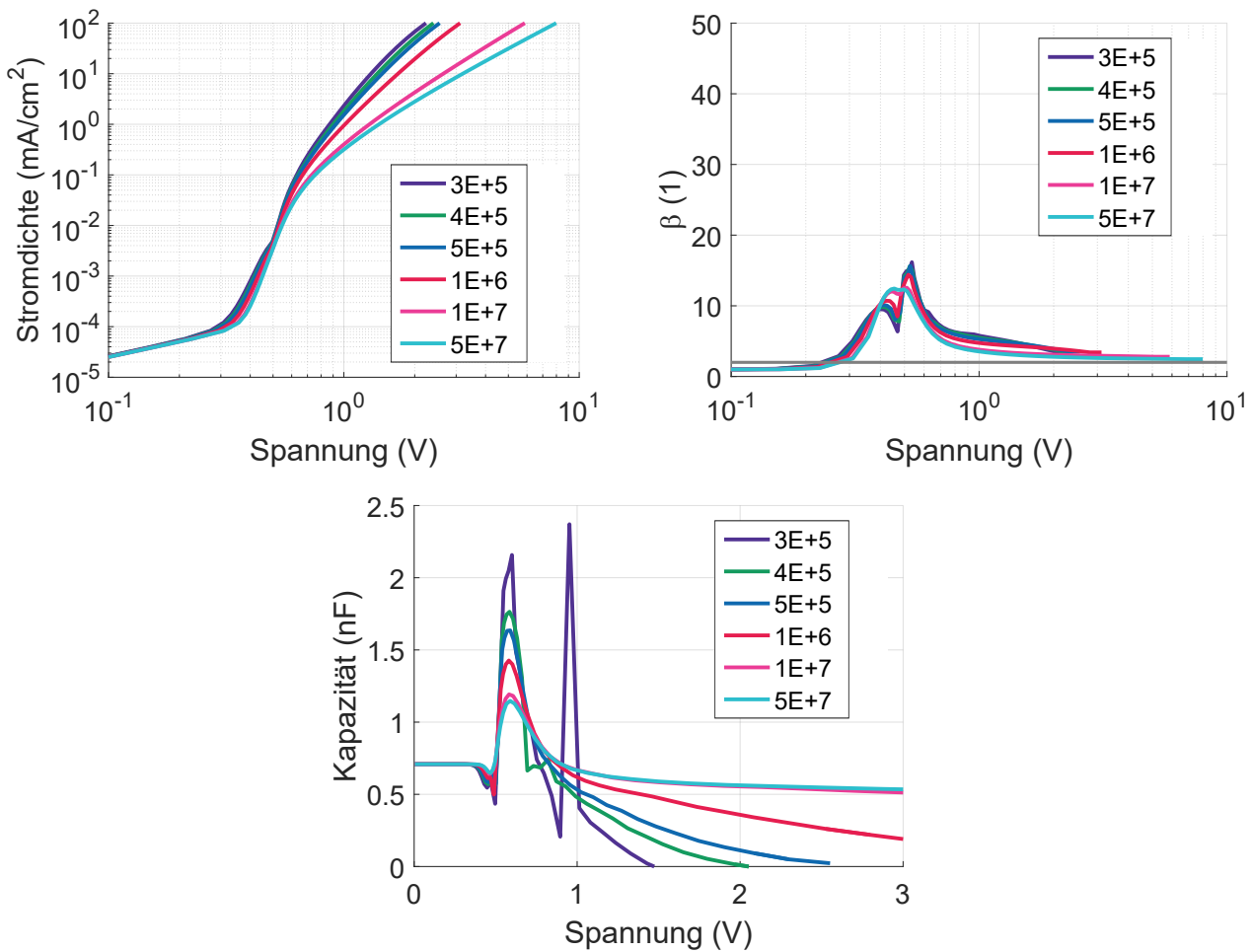


Abbildung 111: Simulation der Strom-Spannungs-Kennlinie, des Steigungsexponenten β sowie der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien für eine variierende Feldabhängigkeit $F_{\mu 0}$ aus Gleichung (71). Für einen Wert von $3 \cdot 10^5$ für $F_{\mu 0}$ sind numerische Instabilitäten innerhalb der Simulation erkennbar.

R_p (G Ω)	Φ_{Al}^{100nm} (eV)	ϵ (1)	N_{Al} (1/m ³)	λ (eV)	$\mu_{0,1}$ $\frac{mA}{cm^2}$	$\mu_{0,2}$ $\frac{mA}{cm^2}$	F_{μ_0}	IP (eV)
1,70	4,25	3,7	$2,8 \cdot 10^{22}$	0,10	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$	7,28

Tabelle 10: Anpassungsparameter aus der Anpassung der Strom-Spannungs-Kennlinien sowie der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien der Hole-Only-Bauteile mit MTDATA mit Hilfe einer Poole-Frenkel-Beweglichkeit. Für beide Schichten wurde dieselbe Feldabhängigkeit angenommen. Die Austrittsarbeit für die Bauteile mit 100 nm und 150 nm Schichtdicke beträgt 4,22 eV, 4,08 eV für 200 nm und 4,05 eV für 250 nm.

Für einen sinkenden Wert von F_{μ_0} vergrößert sich die Feldabhängigkeit der Beweglichkeit. Das bedeutet, die Beweglichkeit steigt mit zunehmender Spannung stärker an. Das Resultat ist, dass die Strom-Spannungs-Kennlinien für hohe Spannungen steiler ansteigen. Dies spiegelt sich auch in dem Steigungsexponenten β wieder. Im Steigungsexponenten β bilden sich für eine hohe Feldabhängigkeit zwei Maxima aus, da die Strom-Spannungs-Kennlinien für hohe Spannungen wieder verstärkt ansteigen. Innerhalb der Kapazität hat die Feldabhängigkeit einen deutlichen Einfluss. Mit zunehmender Feldabhängigkeit fällt die Kapazität bei hohen Spannungen deutlich stärker ab als für eine konstante Beweglichkeit. Da diese zwei Trends durch die vorherige Anpassung mit Hilfe einer konstanten Beweglichkeit nicht beschrieben werden konnten, werden die elektrischen Kennlinien der Bauteile mit MTDATA im folgenden nochmal mit einer feldabhängigen Poole-Frenkel-Beweglichkeit angepasst, um zu überprüfen, ob sich die Qualität der Anpassung dadurch verbessert.

Die Ergebnisse der Anpassung der Strom-Spannungs-Kennlinien und Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien von MTDATA sind in Abbildung 112 gezeigt. Die dazugehörigen Parameter sind in Tabelle 10 gegeben. Außerdem wurden in dieser Anpassung unterschiedliche Austrittsarbeiten für die einzelnen Schichtdicken angenommen, um die unterschiedlichen Herstellungsbedingungen zu berücksichtigen.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien weisen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation auf. Im Gegensatz zu der Anpassung mit einer konstanten Beweglichkeit, steigt die Stromdichte innerhalb der Simulation genauso stark mit zunehmender Spannung an wie in der Messung. Um

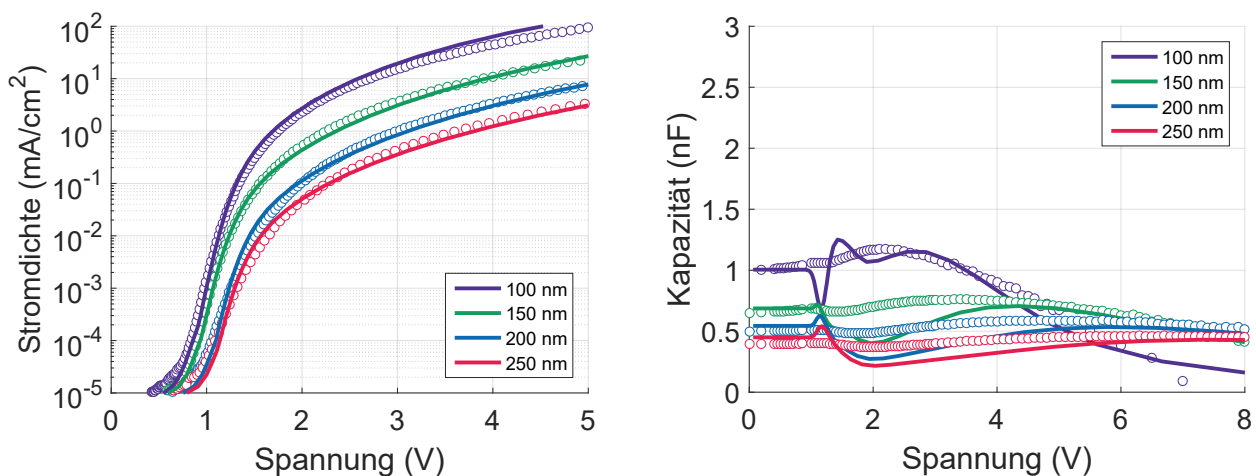


Abbildung 112: Anpassung der Kennlinien mit MTDATA und einer feldabhängigen Beweglichkeit und unterschiedlichen Austrittsarbeiten Φ_{Al} für die Aluminiumkathode.

die unterschiedlichen Einsatzspannungen zu berücksichtigen, wurde für jede Schichtdicke eine eigene Austrittsarbeit Φ_{Al} der Aluminiumkathode angepasst. Dadurch kann auch der exponentielle Anstieg der Strom-Spannungs-Kennlinien deutlich besser angepasst werden. Die Werte der Austrittsarbeit variieren zwischen 4,25 eV und 4,05 eV (siehe Tabelle 10). Beim Vergleich der bestimmten Austrittsarbeiten für Aluminium-Kathoden spiegeln sich die unterschiedlichen Bedampfungsvorgänge wieder. Die Bauteile mit Schichtdicken von 100 nm und 150 nm sowie die Schichtdicken von 200 nm und 250 nm wurden jeweils in ein und derselben Bedampfung hergestellt. Die aus der Anpassung extrahierten Austrittsarbeiten von 4,22 eV und 4,08 eV bzw. 4,05 eV spiegeln die zusammengehörenden Bedampfungspaare quantitativ sehr gut wieder.

Innerhalb der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien hat sich die Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation im Vergleich zu Abbildung 110 deutlich verbessert. Für eine Schichtdicke von 100 nm können die Kapazität unterhalb der Einsatzspannung, das Maximum oberhalb der Einsatzspannung sowie der Abfall für hohe Spannungen sehr gut beschrieben werden. Der Einfluss der Ladungsträgerbeweglichkeit μ verdeutlicht nochmal, dass sich das Bauteil nicht wie ein idealer Plattenkondensator verhält. Für einen idealen Plattenkondensator mit Dielektrikum sollte die Kapazität nicht von der Ladungsträgerbeweglichkeit abhängen. Da sich in dem organischen Lochtransportmaterial jedoch im Gegensatz zu einem Dielektrikum Ladungen ansammeln können und die Reaktion auf das sinusförmige AC-Signal während der Impedanzspektroskopie-Messung von der Beweglichkeit abhängt, hängt die Kapazität auch von μ ab. Die Abhängigkeit der Kapazität von der Ladungsträgerbeweglichkeit wurde auch während der Analyse bei null Volt festgestellt. Da im Rahmen dieses Kapitels Bauteile im Betrieb beschrieben werden, gibt es durch das Gegenspiel von Diffusion und Drift sowie der Injektion von Ladungsträgern jedoch im Vergleich zu der Analyse bei null Volt noch weitere Effekte, welche sich auf den Verlauf der Kapazität auswirken können. Die Feldabhängigkeit der Beweglichkeit fügt diesem ohnehin schon komplexen System einen weiteren Parameter hinzu. Daher erscheint die Interpretation der Kapazität im ersten Moment nicht intuitiv, kann jedoch als ein Gegenspiel der Diffusion und der Drift im Bauteil interpretiert werden. Bei einer Spannung von 1 V gibt es eine deutliche Abweichung zwischen Messung und Simulation. Hier fällt die Simulation zunächst ab und steigt darauf wieder stark an, wodurch sich ein schwingungsähnlicher Verlauf ergibt. Diese Abweichung kann aus der Wahl der Simulationsparameter resultieren. Da die Parameter untereinander eine sehr starke Korrelation besitzen, kann bei der Anpassung der Messung gegebenenfalls nur ein lokales Minimum der Fehlerfunktion gefunden worden sein. Eine andere Wahl von Parametern könnte daher zu einer besseren Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation führen. Da im Rahmen dieser Arbeit jedoch die phänomenologische Diskussion der Kennlinien im Vordergrund steht und nicht die Entwicklung eines hocheffizienten Anpassungsalgorithmus, stellt die programmiertechnische Verbesserung dieser Anpassung den Bestandteil zukünftiger Forschungsarbeiten dar. Für die anderen Schichtdicken unterschätzt die Simulation die Kapazität deutlich. Die Verschiebung des Maximums mit zunehmender Schichtdicke kann jedoch qualitativ korrekt wiedergegeben werden. Die Verschiebung des Maximums zu höheren Spannungen mit zunehmender Schichtdicke konnte mit einer konstanten Beweglichkeit nicht korrekt beschrieben werden.

Der Vergleich von Tabelle 9 und Tabelle 10 zeigt, dass sich die Anpassungsparameter durch die Berücksichtigung einer feldabhängigen Beweglichkeit verändert haben. So wurde mit einer feldabhängigen Poole-Frenkel-Beweglichkeit beispielsweise eine Permittivität von 3,7 anstatt wie zuvor 3,85 extrahiert.

Die Anzahl an ionisierten Akzeptormolekülen N_{A1} hat sich von $3,1 \cdot 10^{22} \text{ 1/m}^3$ auf $2,8 \cdot 10^{22} \text{ 1/m}^3$ reduziert. Auch die exponentielle Zerfallskonstante λ hat sich von 113 meV auf 100 meV reduziert. Für beide Schichten, also die Injektions- und Transportschicht, wurde eine Feldabhängigkeit F_{μ_0} von $2,4 \cdot 10^6$ ermittelt. Dieser Wert wurde für beide Schichten als gleich angenommen, um die Anzahl an zusätzlichen Anpassungsparametern zu reduzieren. Mit dieser Feldabhängigkeit F_{μ_0} wurde für die Injektionschicht eine Beweglichkeit von $2,50 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ extrahiert. Für die zweite Schicht wurde ein Wert von $1,15 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ extrahiert. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den vorherigen Ergebnissen, dass die Beweglichkeit des p-dotierten Lochtransportmaterials größer ist als die Beweglichkeit des undotierten Materials. Diese Werte für μ_1 und μ_2 würden sich ändern, wenn man für beide Schichten eine unterschiedliche Feldabhängigkeit F_{μ_0} annehmen würde.

9.3 Spannungs- und Frequenzabhängigkeit der Kapazität

Im Rahmen der Diskussion der Messergebnisse ist die Kapazität für alle Lochtransportmaterialien bei hohen Spannungen abgefallen. Bei niedrigen Frequenzen sind zusätzlich negative Kapazitäten aufgetreten. Bei Spannungen die sich in der Größenordnung der Einsatzspannung bewegten, wurde ein stark frequenzabhängiges Maximum beobachtet. Diese Effekte unterscheiden die Kapazität der betrachteten elektrischen Bauteile klar von dem Verhalten eines idealen Plattenkondensators. Um diese Spannungs- und Frequenzabhängigkeit mechanistisch besser zu verstehen, werden die zwei Effekte im Folgenden nochmal mit den bisherigen Ergebnissen vergleichend diskutiert.

Negative Kapazitäten

Innerhalb der Parametervariationen der Kapazität-Spannungs-Kennlinien sind negative Kapazitäten nur in Zusammenhang mit der feldabhängigen Beweglichkeit aufgetreten, wie in Abbildung 111 gezeigt. Um die Frequenzabhängigkeit der Kapazität nochmal genauer zu visualisieren, wurde für die Parametervariation aus Abbildung 111 nochmals die Kapazitäts-Frequenz-Kennlinie für eine Stromdichte von

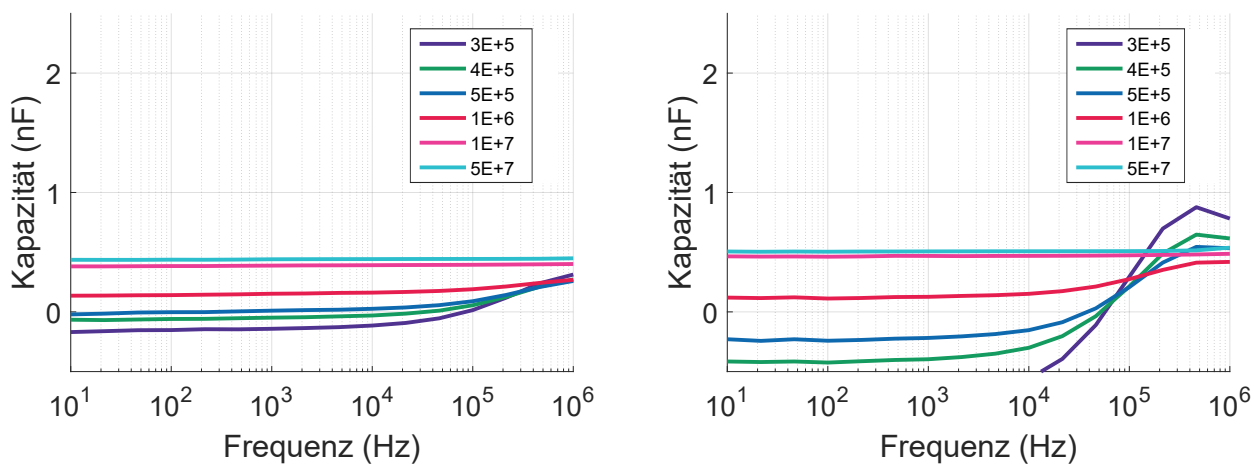


Abbildung 113: Links: Simulation der Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien für eine variierende Feldabhängigkeit F_{μ_0} aus Gleichung (71) bei einer Stromdichte von 100 mA/cm^2 . Die Nullfeldbeweglichkeit beträgt $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Rechts: Identische Simulation mit einer Nullfeldbeweglichkeit von $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

100 mA/cm² für zwei unterschiedliche Nullfeldbeweglichkeiten berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 113 gezeigt.

Für eine schwache Feldabhängigkeit der Beweglichkeit verläuft die Kapazität über den gesamten Frequenzbereich konstant. Sobald sich jedoch der Wert für F_{μ_0} verringert, beziehungsweise die Feldabhängigkeit vergrößert, fällt die Kapazität insbesondere bei kleinen Frequenzen ab. Mit einer weiteren Zunahme der Feldabhängigkeit kann die Kapazität auch negative Werte annehmen. Für eine kleinere Nullfeldbeweglichkeit ist dieses Verhalten noch deutlicher ausgeprägter. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass eine feldabhängige Beweglichkeit negative Kapazitäten verursachen kann. Um den Sachverhalt qualitativ zu veranschaulichen, werden folgende Überlegungen vorgestellt:

Der Stromfluss innerhalb des Bauteils kann nach Gleichung (32) durch unterschiedliche Kombinationen aus Ladungsträgerkonzentration $p(x)$ und Ladungsträgerbeweglichkeit μ ermöglicht werden. Beispielsweise kann durch die Injektion die Anzahl an Ladungsträgern erhöht werden, was eine höhere Stromdichte bewirken kann. Gleichzeitig kann auch eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit eine höhere Stromdichte hervorrufen. In der Stromdichte j sind die Beiträge i. d. R. nicht voneinander zu trennen. Steigt im Falle einer feldabhängigen Beweglichkeit nun die Ladungsträgerbeweglichkeit mit zunehmenden elektrischen Feld an, kann der Stromfluss mit zunehmender Spannung anteilmäßig stärker durch die Ladungsträgerbeweglichkeit als die Anzahl an Ladungsträger bewerkstelligt werden. Bei einem Plattenkondensator gibt die Kapazität an, wie viele Ladungen pro Spannung auf den Platten gespeichert werden kann. In einer OLED können jedoch sowohl auf den Elektroden, als auch in dem organischen Halbleiter selbst Ladungen gespeichert werden. Daher stößt das Konzept des Plattenkondensators hier an seine Grenzen. Zudem wird die Kapazität aus dem hervorgerufenen AC-Strom aufgrund der sinusförmigen AC-Modulation während der Impedanzspektroskopie-Messung bestimmt, weshalb die Kapazität ein Maß für die Ladung ist, die pro AC-Modulation in dem Bauteil gespeichert werden können. Für eine stark feldabhängige Ladungsträgerbeweglichkeit kann der Stromfluss, insbesondere bei hohen Spannungen, anteilmäßig stärker über die Ladungsträgerbeweglichkeit bewerkstelligt werden. Daher müssen keine zusätzlichen Ladungen von den Kontakten injiziert werden und die Kapazität kann für hohe Spannungen abnehmen. Die Hypothese, die im Rahmen dieser Arbeit aufgestellt werden kann, ist: Mit zunehmender Feldabhängigkeit der Beweglichkeit kann die Kapazität mit zunehmender Spannung so stark abfallen, dass sie sogar negative Werte annehmen kann. Der Vergleich mit Gleichung (72)

$$\hat{E}'_{F,ac}(x) = \hat{F}_{ac} - 2\hat{F}_{BI,ac} - \frac{\hat{j}_{ac} - j_{dc} \left(\frac{\hat{p}_{ac}}{\hat{p}_{dc} + \frac{d}{R_p A e \mu_{dc}}} + \frac{\hat{\mu}_{ac}}{\hat{\mu}_{dc} + \frac{d}{R_p A e p_{dc}}} \right)}{e \mu p(x) + i \omega \epsilon \epsilon_0 + \frac{d}{R_p A}} \quad (72)$$

verdeutlicht, dass das Quasi-Ferminiveau durch eine feldabhängige Beweglichkeit beeinflusst wird.

An dieser Stelle soll jedoch nochmal verdeutlicht werden, dass die Kapazität durch eine Vielzahl von physikalischen Größen beeinflusst wird, weshalb die Interpretation sehr unintuitiv ist. Allein die Analyse der Impedanzspektren bei null Volt hat gezeigt, dass große räumliche Inhomogenitäten in der Ladungsträgerkonzentration einen sehr großen Einfluss auf die Kapazität haben. Um den Einfluss der Feldabhängigkeit der Beweglichkeit zukünftig weiter zu untermauern, könnten beispielsweise TOF- oder CELIV-Messungen bei variierenden elektrischen Feldern durchgeführt werden. So könnte die Feld-

abhängigkeit der Beweglichkeit experimentell quantifiziert werden und mit den Messergebnissen der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien bei hohen Spannungen und niedrigen Frequenzen verglichen werden.

Frequenzabhängiges Maximum

Eine weitere Beobachtung innerhalb der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien, war ein stark frequenzabhängiges Maximum oberhalb der Einsatzspannung. Das Maximum war innerhalb der Simulationen u.a. abhängig von dem Ionisationspotential, der Anzahl an ionisierten Akzeptormolekülen sowie der Zustandsdichte. Im Rahmen der Analyse der Impedanzspektren bei null Volt konnte die Amplitude der Kapazität direkt mit der Ladungsträgerkonzentration $p(x)$ innerhalb des Bauteils verknüpft werden. Da das Maximum der Kapazität knapp oberhalb der Einsatzspannung auftritt, liegt die Vermutung nahe, dass auch im Betrieb des Bauteils die Amplitude der Kapazität stark von $p(x)$ abhängt. Oberhalb der Einsatzspannung dominiert die Injektion von Ladungsträgern, von den Elektroden werden Ladungen injiziert und die Ladungsträgerkonzentration im Inneren steigt. Da dies der Ladungen innerhalb des Bauteils pro Spannung entspricht, steigt somit auch die gemessene Kapazität. Mit weiter zunehmender Spannung bildet sich eine Raumladung und die Drift der Ladungsträger dominiert. Da hier die Injektion pro Spannung und damit auch das Speichervolumen des Bauteils wieder abnimmt, sinkt auch die Kapazität. Dabei bezieht sich die Injektion nicht auf die Ladungen die pro DC-Spannung injiziert werden, sondern die Injektion die pro AC-Modulation injiziert wird. Im Falle einer aufgeweiteten Zustandsdichte führt dies beispielsweise dazu, dass bereits bei niedrigeren Spannungen Ladungen injiziert werden können. Durch eine aufgeweitete Zustandsdichte verschiebt sich das Maximum der Kapazität daher zu kleineren Spannungen. Außerdem spielt die Ladungsträgerbeweglichkeit eine große Rolle: Wenn die Ladungsträgerbeweglichkeit zu gering ist, können die Ladungsträger der AC-Modulation während der Impedanzspektroskopie nicht mehr folgen. Daher kann sich auch die Frequenzabhängigkeit der Lochtransportmaterialien untereinander unterscheiden. Da es sich bei dem Bauteil um einen "leitfähigen" Kondensator handelt, hängt die Kapazität demnach direkt von den unterschiedlichen Material- und Bauteilparametern ab.

9.4 Fazit

Im Rahmen des vorangegangenen Kapitels wurden zunächst weitere Lochtransportmaterialien (MTDATA, TCTA und TAPC) mit Hilfe von Photoelektronenspektroskopie und RIKEN-Messung charakterisiert. Um den Einfluss des Ionisationspotentials auf die Strom-Spannungs-Kennlinien zu untersuchen, wurden Hole-Only-Bauteile der Materialien MTDATA, α -NPD und HTM-B angefertigt. Diese drei Materialien wiesen im Vergleich untereinander ein kleines, ein mittleres sowie ein hohes Ionisationspotential auf. Innerhalb der elektrischen Bauteilkennlinien konnten für alle Lochtransportmaterialien qualitativ ähnliche Verläufe festgestellt werden. Die Strom-Spannungs-Kennlinien verlaufen zunächst ohmsch, steigen ab der Einsatzspannung exponentiell an und flachen für hohe Spannungen wieder ab. Die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien der Bauteile verlaufen für niedrige Spannungen konstant, weisen oberhalb der Einsatzspannung ein stark material- und frequenzabhängiges Maximum auf und fallen für hohe Spannungen ab. Dabei wurden für alle Materialien negative Kapazitäten bei hohen Spannungen und niedrigen Frequenzen festgestellt. Im nächsten Schritt wurden die elektrischen Kennlinien simultan mit dem Drift-Diffusions-Modell beschrieben. Der Vergleich zeigte, dass die extrahierten Ionisationspotentiale nicht mit

dem ansteigenden Trend der Messung korrelierten, da das Ionisationspotential stark mit der Aufweitung der Zustandsdichte korreliert ist. Für die Bauteile mit dem Lochtransport MTDATA wurde zudem eine Anpassung mit Hilfe einer feldabhängigen Beweglichkeit durchgeführt, was zu einer starken Verbesserung der Anpassung führte. Zum Schluss wurde die Spannungs- und Frequenzabhängigkeit der Kapazität auf mechanistischer Ebene rekapituliert. Im Zuge dieser Diskussion konnte das beobachtete Verhalten der Kapazität direkt mit der Feldabhängigkeit der Beweglichkeit sowie der Entwicklung von $p(x)$ durch Injektion verknüpft werden.

10 Zusammenfassung

Die Motivation der Arbeit war ein theoretisches Modell zu entwickeln, welches die elektrischen Kennlinien von lochleitenden Hole-Only-Bauteilen beschreibt. Der Anspruch an das theoretische Modell war dabei nicht nur eine Messung korrekt zu beschreiben, sondern mit denselben Parametern simultan sowohl stationäre als auch dynamische elektrische Messungen simulieren zu können. Da Strom-Spannungsmessungen sowie die Impedanzspektroskopie zu den Standard-Charakterisierungsmethoden organischer Halbleiter zählen, lag der Fokus dieser Arbeit auf der theoretischen Beschreibung dieser Messungen. Über die theoretische Beschreibung hinaus sollte das Modell außerdem konsistent mit weiterführenden Materialcharakterisierungen sein. Daher wurden beispielsweise Photoelektronenspektroskopie- sowie IR-Ellipsometrie-Messungen der untersuchten Lochtransportmaterialien durchgeführt und mit den Simulationsergebnissen vergleichend diskutiert.

Da Drift-Diffusions-Simulationen den besten Kompromiss zwischen Rechenzeit und physikalischer Detailtiefe liefern, wurde zu Beginn der Arbeit das zugrunde liegende Modell hergeleitet. Der Formalismus wurde dabei phänomenologisch anhand der Kontaktbildung einer MIM-Diode motiviert und sukzessiv erweitert. Mit dem hergeleiteten Drift-Diffusions-Modell können die Strom-Spannungs-Kennlinien sowie die Impedanzspektroskopie-Messungen lochleitender Hole-Only-Bauteile beschrieben werden. Darüber hinaus kann der Einfluss einer aufgeweiteten Zustandsdichte und einer feldabhängigen Poole-Frenkel-Beweglichkeit auf die elektrischen Kennlinien theoretisch erklärt werden. Auch zweischichtige Bauteile können simuliert werden.

Im nächsten Schritt wurde das Modell anhand der elektrischen Bauteilkennlinien von einschichtigen Hole-Only-Bauteilen validiert, in welchen schrittweise die p-Dotierung erhöht wurde. Im Rahmen dieser Analyse wurden die Lochtransportmaterialien α -NPD und das Material HTM-B der Firma Merck untersucht. Innerhalb der Strom-Spannungs-Kennlinien führte der Anstieg der p-Dotierung für beide Lochtransportmaterialien zu höheren Stromdichten und einer abnehmenden Asymmetrie. Innerhalb der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien bildete sich bei null Volt ein Maximum aus, welches zuerst mit steigender p-Dotierung zunahm und für Dotierkonzentrationen größer als 8 % wieder abnahm.

Um den Mechanismus dieses Maximums besser zu verstehen wurden Impedanzspektroskopie-Messungen bei null Volt durchgeführt. Innerhalb dieser Messungen bildeten sich mit zunehmender p-Dotierung im Realteil $\Re(Z)$ der komplexen Impedanz $Z(\omega)$ zusätzliche Plateaus, die bezüglich ihrer Amplitude und Anzahl stark von der Dotierkonzentration abhingen. Im Imaginärteil $\Im(Z)$ veränderte sich mit zunehmender p-Dotierung die Frequenzabhängigkeit und es bildete sich ein Maximum, welches mit zunehmender Dotierung zu höheren Frequenzen wanderte. Die Kapazität $C(\omega)$ wies mit zunehmender p-Dotierung mehrere Plateaus auf, welche zunächst mit zunehmender p-Dotierung anstiegen und für höhere Dotierkonzentrationen wieder verschwanden.

Über diese Messungen hinaus wurden Photoelektronenspektroskopie-Messungen der undotierten und p-dotierten Lochtransportmaterialien, sowie IR-Ellipsometrie-Messungen analysiert. Die Messungen wiesen zum einen eine starke energetische Verschiebung der Austrittsarbeit beider Lochtransportmaterialien zum Ionisationspotential hin auf. Die energetische Verschiebung sättigte für beide Lochtransportmaterialien bereits bei kleinen p-Dotierungen. Das Ionisationspotential beider Lochtransportmaterialien verän-

derte sich nicht mit der p-Dotierung. Aus der IR-Ellipsometrie-Messung konnte geschlussfolgert werden, dass sich die Permittivität der Materialien mit p-Dotierung nur marginal verändert.

Im nächsten Schritt wurde das Drift-Diffusions-Modell auf die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie bei null Volt angewendet. Zuerst wurde eine Parametervariation durchgeführt, um den Einfluss der Bauteil- und Materialparameter qualitativ zu veranschaulichen. Danach wurden die Kennlinien quantitativ angepasst, wobei Messung und Simulation eine sehr gute quantitative Übereinstimmung zeigten. Aus der Anpassung der Messungen konnte die Dotierabhängigkeit der Anzahl ionisierter Akzeptormoleküle N_A , der Injektionsbarriere an der ITO-Anode Δ_{ITO} , der Injektionsbarriere an der Aluminium-Kathode Δ_{Al} , der Querleitfähigkeit bzw. dem Parallelwiderstand R_p sowie der Lochbeweglichkeit μ extrahiert werden. Mit Hilfe der extrahierten Anpassungsparameter konnte für jede Dotierkonzentration der räumliche Verlauf der Ladungsträgerkonzentration $p(x)$ im Bauteil berechnet werden und die Dotierabhängigkeit der gemessenen Impedanzspektren und der Kapazität bei null Volt auf die Bildung von Raumladungszonen an den Elektroden zurückgeführt werden. Die Dotierabhängigkeit von N_A sowie Δ_{ITO} ist dabei in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Photoelektronenspektroskopie. Die Barriere Δ_{Al} fällt mit zunehmender p-Dotierung ab, was auf die Entwicklung eines Grenzflächendipols zurückgeführt werden kann. Die Lochbeweglichkeit μ nimmt mit zunehmender p-Dotierung mehrere Größenordnungen zu, was in sehr guter Übereinstimmung mit zahlreichen Veröffentlichungen ist. Auch die Zunahme der Querleitfähigkeit ist in Übereinstimmung mit vereinfachten Bauteilen ohne Aluminiumkathode.

Über die Anpassung hinaus wurden abschließend weiterführende Überlegungen mittels des Drift-Diffusions-Modelles durchgeführt. Durch eine Integraltransformation konnten der Real- und Imaginärteil der Impedanz sowie die Kapazität bei null Volt als Funktion der räumlichen Ladungsträgerverteilung $p(x)$ im Bauteil formuliert werden. Im Rahmen dieser mathematischen Überlegungen konnten analytische Ausdrücke für den Real-, den Imaginärteil sowie die Kapazität für die Grenzfälle kleiner und hoher Frequenzen hergeleitet werden. Aus diesen theoretischen Überlegungen geht hervor, dass die Kapazität bei null Volt für ein stark ortsabhängiges $p(x)$ ein Vielfaches der geometrischen Kapazität annehmen kann, was im Falle der vorliegenden Raumladungszonen der Fall ist.

Mit Hilfe der extrahierten Parameter bei null Volt konnten auch die Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauteile qualitativ korrekt simuliert werden.

Im letzten Teil wurden zweischichtige Hole-Only-Bauteile, bestehend aus einer p-dotierten Injektionsschicht und einer undotierten Transportschicht, untersucht. Dafür wurden zunächst weitere Lochtransportmaterialien, nämlich MTDATA, TAPC und TCTA, mittels Photoelektronenspektroskopie und RIKEN-Messung charakterisiert. Um den Einfluss des Ionisationspotentials auf die elektrischen Kennlinien zu untersuchen, wurden für HTM-B, α -NPD und MTDATA zweischichtige Hole-Only-Bauteile gebaut und charakterisiert. Um die Schichtdickenabhängigkeit zu untersuchen, wurde die Schichtdicke der Transportschicht schrittweise erhöht.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien verliefen für alle Materialien gleich: Nach einem ohmschen Bereich stieg die Stromdichte stark an und für hohe Spannungen flachten die Kennlinien wieder ab. Auch die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien zeigten gleiche Muster: Bei Spannungen unterhalb der Einsatzspannung verliefen die Kapazitäten konstant, stiegen oberhalb der Einsatzspannung an und fielen für hohe Spannungen wieder ab. Für hohe Spannungen und niedrige Frequenzen wurden für alle drei Materialien negative Kapazitäten beobachtet. Da die Materialien zwar qualitativ ähnliche Ergebnisse zeigten, sich

jedoch quantitativ unterschieden, wurden im nächsten Schritt Parametervariationen durchgeführt. Diese zeigten, dass beispielsweise die Steilheit der Strom-Spannungs-Kennlinie oder die Höhe und Position des Maximums innerhalb der Kapazität, von den unterschiedlichen Injektions- und Transporteigenschaften der Lochtransportmaterialien sowie der Bauteile abhängt.

Zuletzt wurden die Strom-Spannungs-Kennlinien sowie die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien für die unterschiedlichen Schichtdicken mit dem Drift-Diffusions-Modell simultan angepasst. Für HTM-B und α -NPD konnten beide Messungen mit einem Set von Parametern mit nur leichten quantitativen Abweichungen beschrieben werden. Für MTDATA konnte die Qualität der Anpassung mit Hilfe einer feldabhängigen Beweglichkeit deutlich verbessert werden. Auch negative Kapazitäten für hohe Spannungen und niedrige Frequenzen konnten mit Hilfe einer feldabhängigen Beweglichkeit korrekt beschrieben werden.

In weiterführenden Arbeiten könnten Grenzflächenexperimente durchgeführt werden, um die Dotierabhängigkeit der Barriere zwischen Organik und Aluminium Δ_{Al} experimentell zu untersuchen und die Ergebnisse dieser Arbeit messtechnisch zu validieren. Durch die Wahl eines anderen Optimierungsalgorithmus könnte die Qualität der Anpassung zukünftig noch deutlich erhöht werden.

Nichtsdestotrotz eignet sich das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Drift-Diffusions-Modell sehr gut für die Beschreibung von einschichtigen sowie zweischichtigen Bauteilen. Sowohl stationäre als auch dynamische Messungen können mit den gleichen Parametern qualitativ als auch quantitativ beschrieben werden. Die Ergebnisse der Simulationen sind dabei im Einklang mit weiterführenden Materialcharakterisierungen, wie der Photoelektronenspektroskopie oder der IR-Ellipsometrie.

Literaturverzeichnis

- [Alt+16] S. Altazin u. a. "Simulation of OLEDs with a polar electron transport layer". In: *Organ. Electron.* 39 (2016), S. 244–249. DOI: 10.1016/j.orgel.2016.10.014.
- [Ark+05] V. I. Arkhipov u. a. "Effect of doping on the density-of-states distribution and carrier hopping in disordered organic semiconductors". In: *Phys. Rev. B* 71 (4 2005), S. 045214. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.045214. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.045214>.
- [BBM00] W. Brütting, S. Berleb und A.G. Mückl. "Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials". In: *Org. Electr.* 2 (2000), S. 1–36. DOI: 10.1016/S1566-1199(01)00009-X.
- [Bec14] S. Beck. "Investigation of charge transfer in organic semiconductors using in-situ infrared spectroscopy". In: (2014). DOI: 10.11588/heidok.00017732.
- [Boe+03] R.W.I. de Boer u. a. "Space charge limited transport and time of flight measurements in tetracene single crystals: A comparative study". In: *J. Appl. Phys.* 95 (2003), S. 1196. DOI: 10.1063/1.1631079.
- [Bou+09] M. Bouhassoune u. a. "Carrier-density and field-dependent charge-carrier mobility in organic semiconductors with correlated Gaussian disorder". In: *Organ. Electron.* 10 (3 2009), S. 437–445. DOI: 10.1016/j.orgel.2009.01.005.
- [BR08] W. Brütting und W. Riess. "Grundlagen der organischen Halbleiter". In: *Physik Journal* 7 (2008).
- [Bäs98] H. Bässler. "Injection, transport and recombination of charge carriers in organic light-emitting diodes". In: *Pol. Adv. Techn.* 9 (1998), S. 402–418. DOI: 10.1002/(SICI)1099-1581(199807)9:7<402::AID-PAT796>3.0.CO;2-6.
- [Cam+91] I.H. Campbell u. a. "Consistent time-of-flight mobility measurements and polymer light-emitting diode current-voltage characteristics". In: *Appl. Phys. Lett.* 74 (1991), S. 2809. DOI: 10.1063/1.124021.
- [Cas+05] F.A. Castro u. a. "Crossover from capacitive to pseudoinductive charge-relaxation in organic polymeric light-emitting diodes". In: *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005), S. 013505. DOI: 10.1063/1.1993770.
- [Chu+17] P. Chulkin u. a. "Impedance spectroscopy of OLEDs as a tool for estimating mobility and the concentration of charge carriers in transport layers". In: *J. Mater. Chem. C* 6 (2017), S. 1008. DOI: 10.1039/C7TC04599A.
- [Con16] P. Connor. "Dotierung und Charakterisierung von organischen Halbleiterschichten". In: *Masterarbeit, TU Darmstadt* (2016).
- [CS07] T.Y. Chu und O.K. Song. "Hole mobility of NPB investigated by using space-charge-limited currents". In: *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007), S. 203512. DOI: 10.1063/1.2741055.
- [DCS97] P.S. Davids, I.H. Campbell und D.L. Smith. "Device model for single carrier organic diodes". In: *Jour. Appl. Phys.* 82 (1997), S. 6319. DOI: 10.1063/1.366522.
- [Den+99] Z. Deng u. a. "Carrier transport in thin films of organic electroluminescent materials". In: *Synthetic Met.* 107 (1999), S. 107–109. DOI: 10.1016/S0379-6779(99)00149-6.
- [Din+00] X.M. Ding u. a. "Modification of the hole injection barrier in organic light-emitting devices studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy". In: *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000), S. 2704. DOI: 10.1063/1.126449.
- [Fuj07] H. Fujiwara. *Spectroscopic Ellipsometry - Principles and Applications*. John Wiley und Sons, 2007.

- [Gao+15] Y. Gao u. a. “Measuring electron and hole mobilities in organic systems: charge selective CELIV”. In: *Synth. Met.* 203 (2015), S. 187–191. DOI: 10.1016/j.synthmet.2015.02.036.
- [GB+10] G. Garcia-Belmonte u. a. “Simultaneous determination of carrier lifetime and electron density-of-states in P3HT:PCBM organic solar cells under illumination by impedance spectroscopy”. In: *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 94 (2010), S. 366–375. DOI: 10.1016/j.solmat.2009.10.015.
- [Ger+12] W.C. Germs u. a. “Effects of energetic disorder on the low-frequency differential capacitance of organic light emitting diodes”. In: *Jour. Appl. Phys.* 111 (2012), S. 074506. DOI: 10.1063/1.3701575.
- [GK03] W. Gao und A. Kahn. “Controlled p doping of the hole-transport molecular material N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine with tetrafluorotetracyanoquinodimethane”. In: *J. Appl. Phys.* 94 (2003), S. 359. DOI: 10.1063/1.1577400.
- [GRP06] B. Geffroy, P. le Roy und C. Prat. “Infrarot-Ellipsometrie-Untersuchungen zum Einfluss von Wärme und Feuchte auf organische Halbleiter sowie zum Einfluss der Morphologie von Goldfilmen auf ihre dielektrische Funktion”. In: *Polymer Intern.* 55 (2006), S. 572–582. DOI: 10.1002/pi.1974.
- [Hey15] F. Heyne. “Electrical Characterization of OLED-Materials”. In: *TU Darmstadt Diplomarbeit* (2015).
- [HK66] E. E. Huber und Jr. C. T. Kirk. “Work function changes due to the chemisorption of water and oxygen on aluminum”. In: *Surf. Science* 4 (1966), S. 447–465. DOI: 10.1016/0039-6028(66)90041-0.
- [HWL11] M. G. Helander, Z. B. Wang und Z. H. Lu. “Effect of residual gases in high vacuum on the energy-level alignment at noble metal/organic interfaces”. In: *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011), S. 183302. DOI: 10.1063/1.3656969.
- [Ish+99] H. Ishii u. a. “Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces”. In: *Adv. Mat.* 11 (1999), S. 605. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199906)11:8<605::AID-ADMA605>3.0.CO;2-Q.
- [KA16] P. Kordt und D. Andrienko. “Modeling of Spatially Correlated Energetic Disorder in Organic Semiconductors”. In: *J. Chem. Theory Comput.* 12 (2016), S. 36–40. DOI: 10.1021/acs.jctc.5b00764.
- [Kah+06] A. Kahn u. a. “Doping-induced realignment of molecular levels at organic–organic heterojunctions”. In: *Chem. Phys.* 325 (2006), S. 129–137. DOI: 10.1016/j.chemphys.2005.09.015.
- [Kal+00] J. Kalinowski u. a. “Unusual disparity in electroluminescence and photoluminescence spectra of vacuum-evaporated films of 1,1-bis((di-4-tolylamino)phenyl)cyclohexane”. In: *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000), S. 2352. DOI: 10.1063/1.126343.
- [Kas75] R. Kassing. “Calculation of the frequency dependence of the admittance of SCLC diodes”. In: *Phys. Stat. Sol. A* 28 (1975), S. 107. DOI: 10.1002/pssa.2210280110.
- [Kau+14] N. Kaur u. a. “Organic materials for photovoltaic applications: Review and mechanism”. In: *Synth. Met.* 190 (2014), S. 20–26. DOI: 10.1016/j.synthmet.2014.01.022.
- [Kei13] RIKEN Keiki. “Produktbeschreibung: Photoelectron Spectrometer in Air, Surface Analyzer, Model AC-3”. In: (2013).
- [Kle+08] A. Klein u. a. “Photoelectron Spectroscopy in Materials Science and Physical Chemistry”. In: *Bunsen-Mag.* (2008), S. 124–138.
- [Kor+15] P. Kordt u. a. “Modeling of Organic Light Emitting Diodes: From Molecular to Device Properties”. In: *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015), S. 1955–1971. DOI: 10.1002/adfm.201403004.

- [KR11a] E. Knapp und B. Ruhstaller. “Numerical analysis of steady-state and transient charge transport in organic semiconductor devices”. In: *Opt. Quant. Electron.* 42 (2011), S. 667–677. DOI: 10.1007/s11082-011-9443-1.
- [KR11b] E. Knapp und B. Ruhstaller. “Numerical impedance analysis for organic semiconductors with exponential distribution of localized states”. In: *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011), S. 093304. DOI: 10.1063/1.3633109.
- [KR12] E. Knapp und B. Ruhstaller. “The role of shallow traps in dynamic characterization of organic semiconductor devices”. In: *Jour. Appl. Phys.* 112 (2012), S. 024519. DOI: 10.1063/1.4739303.
- [KR15] E. Knapp und B. Ruhstaller. “Analysis of negative capacitance and self-heating in organic semiconductor devices”. In: *J. Appl. Phys.* 117 (2015), S. 135501. DOI: 10.1063/1.4916981.
- [Kuw+] Y. Kuwubara u. a. “Thermally Stable Multilayered Organic Electroluminescent Devices Using Novel Starburst Molecules, 4,4',4". In: ().
- [Küh+16a] M. Kühn u. a. “Detailed evaluation of in-operando potentials in OLED devices: A combined experimental and drift-diffusion study”. In: *Organ. Electron.* 37 (2016), S. 336–345. DOI: 10.1016/j.orgel.2016.07.006.
- [Küh+16b] M. Kühn u. a. “Detailed evaluation of in-operando potentials in OLED devices: A combined experimental and drift-diffusion study”. In: *Org. Electr.* 37 (2016), S. 336–345. DOI: 10.1016/j.orgel.2016.07.006.
- [Küh+17] M. Kühn u. a. “Band alignment in organic light emitting diodes - On the track of thickness dependent onset voltage shifts”. In: *Org. Electr.* 41 (2017), S. 79–90. DOI: 10.1016/j.orgel.2016.11.018.
- [Kü16] M. Kühn. “Heterokontakte organischer Leuchtdioden: Schichtdickenabhängiges Strom-Spannungsverhaltens”. In: *Dissertation, TU Darmstadt* (2016).
- [Lag+98] J.C. Lagarias u. a. “Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions”. In: *SIAM Journal of Optimization* 9 (1998), S. 112–147.
- [Lee+12a] S. Lee u. a. “Determination of the interface energy level alignment of a doped organic hetero-junction using capacitance–voltage measurements”. In: *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012), S. 855–860. DOI: 10.1002/adfm.201102212.
- [Lee+12b] S. Lee u. a. “Organic Mip-diodes by p-doping of amorphous wide-gap semiconductors: CV and impedance spectroscopy”. In: *Organ. Electron.* 13 (2012), S. 2346–2351. DOI: 10.1016/j.orgel.2012.06.039.
- [Lee+12c] S. Lee u. a. “The Mechanism of Charge Generation in Charge-Generation Units Composed of p-Doped Hole-Transporting Layer/HATCN/n-Doped Electron-Transporting Layers”. In: *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012), S. 855–860. DOI: 10.1002/adfm.201102212.
- [LG19] LG. “<https://www.lg.com/de/tv/lg-OLED88Z9PLA>”. In: (2019).
- [Liu+16] F. Liu u. a. “Ab initio modeling of steady-state and time-dependent charge transport in hole-only α -NPD devices”. In: *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016), S. 243301. DOI: 10.1063/1.4971969.
- [Liu+18] F. Liu u. a. “Three-Dimensional Modeling of Bipolar Charge-Carrier Transport and Recombination in Disordered Organic Semiconductor Devices at Low Voltages”. In: *Phys. Rev. Appl.* 10 (2018), S. 054007. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.10.054007.
- [Lor+10] J. Lorrmann u. a. “Charge carrier extraction by linearly increasing voltage: Analytic framework and ambipolar transients”. In: *J. Appl. Phys.* 108 (2010), S. 113705. DOI: 10.1063/1.3516392.

- [Mal+98] G.G. Malliaras u. a. "Electrical characteristics and efficiency of single-layer organic light-emitting diodes". In: *Phys. Rev. B* 58, 20 58 (1998), R13411. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.R13411.
- [Man+14] E. Mankel u. a. "Electric potential distributions in space charge regions of molecular organic adsorbates using a simplified distributed states model". In: *Phys. Stat. Sol. A* 9 (2014), S. 2040–2048. DOI: 10.1002/pssa.201330432.
- [Man11] E. Mankel. "Elektronische Eigenschaften von Heterosystemen organischer und anorganischer Halbleiter: Präparation, Modifikation und Charakterisierung von Grenzflächen und Kompositen". In: *Dissertation, TU Darmstadt* (2011).
- [May+12a] F. May u. a. "Can lattice models predict the density of states of amorphous organic semiconductors?" In: *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012), S. 136401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.136401.
- [May+12b] T. Mayer u. a. "Fermi level positioning in organic semiconductor phase mixed composites: The internal interface charge transfer doping model". In: *Organ. Electron.* 13 (2012), S. 1356–1364. DOI: 10.1016/j.orgel.2012.03.028.
- [MC08] S.L.M. van Mensfoort und R. Coehoorn. "Determination of Injection Barriers in Organic Semiconductor Devices from Capacitance Measurements". In: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), S. 086802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.086802.
- [Mei+06] K.D. Meisel u. a. "Charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers: effects of carrier density and electric field". In: *Phys. Status Solidi C* 3 (2006), S. 267–270. DOI: 10.1002/pssc.200562718.
- [Men+10] S.L.M. Mensfoort u. a. "Hole transport in the organic small molecule material α -NPD: evidence for the presence of correlated disorder". In: *J. Appl. Phys.* 107 (2010), S. 113710. DOI: 10.1063/1.3407561.
- [Mes+14] M. Mesta u. a. "Study of charge-carrier relaxation in a disordered organic semiconductor by simulating impedance spectroscopy". In: *Appl. Phys. Lett* 104 (2014), S. 213301. DOI: 10.1063/1.4880355.
- [MG40] N.F. Mott und R.W. Gurney. "Electronic processes in ionic crystals". In: *Oxford: Clarendon Press*, 269 (1940).
- [MH61] P. Mark und W. Helfrich. "Space-Charge-Limited Currents in Organic Crystals". In: *Journal of Applied Physics* (1961).
- [MKR97] M. Meier, S. Karg und W. Riess. "Light-emitting diodes based on poly-p-phenylene-vinylene: II. Impedance spectroscopy". In: *Jour. Appl. Phys.* 82 (1997), S. 1961. DOI: 10.1063/1.366004.
- [MS06] K. Müller und U. Scherf. "Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications". In: *Wiley VCH* (2006), S. 8.
- [Mur70] P. N. Murgatroyd. "Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect". In: *Jour. Phys. D* 3.2 (1970), S. 151. URL: <http://stacks.iop.org/0022-3727/3/i=2/a=308>.
- [Nen+09] G. Nenna u. a. "Insights into thermal degradation of organic light emitting diodes induced by glass transition through impedance spectroscopy". In: *Jour. Appl. Phys.* (2009).
- [NHS03] V.R. Nikitenko, H. Heil und H.v. Seggern. "Space-charge limited current in regioregular poly-3-hexyl-thiophene". In: *Jour. Appl. Phys.* 94 (2003), S. 2480. DOI: 10.1063/1.1595707.
- [Now+10] S. Nowy u. a. "Impedance spectroscopy as a probe for the degradation of organic light-emitting diodes". In: *Jour. Appl. Phys.* 107 (2010), S. 054501. DOI: 10.1063/1.3294642.

- [NS03] N. D. Nguyen und M. Schmeits. “Numerical simulation of impedance and admittance of OLEDs”. In: *Phys. Status Solidi A* 203 (2003), S. 1901–1914. DOI: 10.1002/pssa.200622014.
- [NSL07] N.D. Nguyen, M. Schmeits und H.P. Loeb. “Determination of charge-carrier transport in organic devices by admittance spectroscopy: Application to hole mobility in α -NPD”. In: *Physical Review B* (2007).
- [NZR12] M. Neukom, S. Züffle und B. Ruhstaller. “Reliable extraction of organic solar cell parameters by combining steady-state and transient techniques”. In: *Org. Electr.* 13 (2012), S. 2910–2916. DOI: 10.1016/j.orgel.2012.09.008.
- [Ole] OledInfo. “<https://www.oled-info.com/ikea-launches-its-first-oled-lamp-7-panel-vitsand>”. In: ().
- [Olt+09] S. Olthof u. a. “Photoelectron spectroscopy study of systematically varied doping concentrations in an organic semiconductor layer using a molecular p-dopant”. In: *J. Appl. Phys.* 106 (2009), S. 103711. DOI: 10.1063/1.3259436.
- [Olt+12] S. Olthof u. a. “Ultralow Doping in Organic Semiconductors: Evidence of Trap Filling”. In: *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012), S. 176601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.176601.
- [Pah+13] P. Pahner u. a. “Pentacene Schottky diodes studied by impedance spectroscopy: Doping properties and trap response”. In: *Phys. Rev. B* 88 (2013), S. 195205. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.195205.
- [Pai] “OLED and OPV characterization platform PAIOS version 2.0 by Fluxim AG”. In: (www.fluxim.com).
- [Pas+05] W. F. Pasveer u. a. “Unified Description of Charge-Carrier Mobilities in Disordered Semiconducting Polymers”. In: *Phys. Rev. Lett.* 794 (2005), S. 206601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.206601.
- [Pau71] W. Paul. “Theory of Poole-Frenkel conduction in low-mobility semiconductors”. In: *Philosophical Magazine* 26 (1971), S. 541–551. DOI: 10.1080/14786437208230103.
- [Pfe+03] M. Pfeiffer u. a. “Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes”. In: *Organ. Electron.* 4 (2003), S. 89–103. DOI: 10.1016/j.orgel.2003.08.004.
- [Pfl+16] C. Pflumm u. a. “Materials for organic electroluminescent devices”. In: *US Patent 9,312,495 B2* (2016).
- [PKM60] M. Pope, H.P. Kallmann und P. Magnante. “Electroluminescence in Organic Crystals”. In: *Jour. Chem. Phys.* 38 (1960), S. 2042. DOI: 10.1063/1.1733929.
- [R.L60] Anderson R.L. “Germanium-Gallium Arsenide Heterojunctions [Letter to the Editor]”. In: *IBM Journal of Research and Development* 4 (1960).
- [Ros55] A. Rose. “Space-Charge-Limited Currents in Solids”. In: *Phys. Rev. Jour.* 97 (1955), S. 1538. DOI: 10.1103/PhysRev.97.1538.
- [Ruh+01] B. Ruhstaller u. a. “Transient and steady-state behavior of space charges in multilayer organic lightemitting diodes”. In: *Jour. Appl. Phys.* 89 (2001), S. 4575. DOI: 10.1063/1.1352027.
- [Sal+16] I. Salzmann u. a. “Molecular Electrical Doping of Organic Semiconductors: Fundamental Mechanisms and Emerging Dopant Design Rules”. In: *Accounts Chem. Res.* 49 (2016), S. 370–378. DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00438.
- [Sam18] Samsung. “<https://www.samsung.com/de/smartphones/galaxy-s6-g920f/SM-G920FZKEDBT/>”. In: (2018).

- [Sch+15] S. Scholz u. a. "Degradation Mechanisms and Reactions in Organic Light-Emitting Devices". In: *Chem. Rev.* 115 (2015), S. 8449–8503. DOI: 10.1021/cr400704v.
- [Sch+98] J. Scherbel u. a. "Temperature dependent broadband impedance spectroscopy on poly-(p-phenylene-vinylene) light-emitting diodes". In: *Jour. Appl. Phys.* 83 (1998), S. 5045. DOI: 10.1063/1.367321.
- [Sch+99] R. Schlaf u. a. "Band lineup of layered semiconductor heterointerfaces prepared by van der Waals epitaxy: Charge transfer correction term for the electron affinity rule". In: *Jour. Appl. Phys.* 85 (1999), S. 2732.
- [Sch04] M. Schubert. *Infrared Ellipsometry on Semiconductor Layer Structures - Phonons, Plasmons and Polaritons*. Springer Tracts in Modern Physics, 2004.
- [SCT96] S.A. van Slyke, C.H. Chen und W. Tang. "Organic electroluminescent devices with improved stability". In: *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996), S. 2160. DOI: 10.1063/1.117151.
- [Sei+17] H. Seim u. a. "Photoactivation of an ionic p-type dopant used in a triarylamine based hole transporting material for enhancing conductivity of solution processed films". In: *Synth. Met.* 230 (2017), S. 105–112. DOI: 10.1016/j.synthmet.2017.05.012.
- [Set] Setfos. In: *User Manual Version 4.1* ().
- [SG15] Y. Shen und N. C. Giebink. "Monte Carlo Simulations of Nanoscale Electrical Inhomogeneity in Organic Light-Emitting Diodes and Its Impact on Their Efficiency and Lifetime". In: *Phys. Rev. Appl.* 4 (2015), S. 054017. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.4.054017.
- [Sta+99] J. Staudigel u. a. "A quantitative numerical model of multilayer vapor-deposited organic light emitting diodes". In: *Jour. Appl. Phys.* 86 (1999), S. 3895. DOI: 10.1063/1.371306.
- [SW05] M. Schwörer und H. C. Wolf. "Organische Molekulare Festkörper". In: *Wiley-VCH* (2005).
- [Tan86] C.W. Tang. "Two-layer organic photovoltaic cell". In: *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986), S. 183. DOI: 10.1063/1.96937.
- [Tie+12] M.L. Tietze u. a. "Fermi level shift and doping efficiency in p-doped small molecule organic semiconductors: A photoelectron spectroscopy and theoretical study". In: *Phys. Rev. B* 86 (3 2012), S. 035320. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.035320. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.035320>.
- [Tie+18] M. L. Tietze u. a. "Elementary steps in electrical doping of organic semiconductors". In: *Nat. Commun.* 9 (2018), S. 1182. DOI: 10.1038/s41467-018-03302-zID.
- [TKA86] A. Tsumura, H. Koezuka und T. Ando. "Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film". In: *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986), S. 1210. DOI: 10.1063/1.97417.
- [TM13] D.C. Tripathi und Y.N. Mohapatra. "Diffusive capacitance in space charge limited organic diodes: Analysis of peak in capacitance-voltage characteristics". In: *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013), S. 253303. DOI: 10.1063/1.4812487.
- [Tro14] J. Trollmann. "Infrarot-Ellipsometrie-Untersuchungen zum Einfluss von Wärme und Feuchtigkeit auf organische Halbleiter sowie zum Einfluss der Morphologie von Goldfilmen auf ihre dielektrische Funktion". In: (2014). DOI: 10.11588/heidok.00017844.
- [TV87] C.W. Tang und S.A. VanSlyke. "Organic electroluminescent diodes". In: *Appl. Phys. Lett.* 913 (1987). DOI: 10.1063/1.98799@apl.2019.APLCLASS2019.issue-1.
- [Vam+04] G. Vamvounis u. a. "Temperature dependence of operational stability of organic light emitting diodes based on mixed emitter layer". In: *Synth. Met.* 143 (2004), S. 39–73. DOI: 10.1016/j.synthmet.2003.10.014.

-
- [W.39] Schottky W. “Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter”. In: *Zeitschrift für Physik* 113 (1939), S. 367.
- [WAB99] U. Wolf, V.I. Arkhipov und H. Bässler. “Current injection from a metal to a disordered hopping system. I. Monte Carlo simulation”. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 7507. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.7507.
- [Wal+07] K. Walzer u. a. “Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers”. In: *Chem. Rev.* 107 (2007), S. 1233–1271. DOI: 10.1021/cr050156n.
- [Wei+12] C. Weichel u. a. “Storage of charge carriers on emitter molecules in organic light-emitting diodes”. In: *Phys. Rev. B* 86 (2012), S. 075204. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.075204.
- [Wiß+19] V. Wißdorf u. a. “Impedance Spectra Analysis of p-Doped Organic Thin Films by Charge Carrier Distribution Evaluation”. In: *ACS Appl. Electron. Mater.* 1 (2019), S. 1994–2006. DOI: 10.1021/acsaelm.9b00279.
- [Wiß15] V. Wißdorf. “Stationäre und dynamische elektrische Charakterisierung von Lochtransportmaterialien für organische Leuchtdioden - Messung und Simulation”. In: *Ruprecht Karls Universität Heidelberg Masterarbeit* (2015).
- [Woo] “Ellipsometric Analysis Program WVASE-32”. In: (<https://www.jawoollam.com/ellipsometry-software/wvase>).
- [YNU08] D. Yamashita, Y. Nakajima und M. Uda. “Photoelectron spectrometer equipped with open counter for electronic structures of organic materials”. In: *Journ. Surf. Anal.* 14 (2008), S. 433.
- [Zei+98] O. Zeika u. a. “Radialene compounds and their use”. In: *US Patent 8,057,712 B2* (1998).
- [Zho+07] J. Zhou u. a. “Carrier density dependence of mobility in organic solids: A Monte Carlo simulation”. In: *Phys. Rev. B* 75 (2007), S. 153201. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.153201.
- [Züf+17] S. Züfle u. a. “The use of charge extraction by linearly increasing voltage in polar organic light-emitting diodes”. In: *Jour. Appl. Phys.* 121 (2017), S. 175501. DOI: 10.1063/1.4982903.

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

V. Wißdorf, M. Frericks, M. Tzschoppe, P. Connor, S. Beck, C. Pflumm, A. Pucci, W. Jaegermann, E. Mankel, *Impedance Spectra Analysis of p-Doped Organic Thin Films by Charge Carrier Distribution Evaluation*, Applied Electronic Materials, 1(10), 1994-2006, 2019

Konferenzbeiträge

SimOEP 2016 (Winterthur): *The role of in-operando energy band diagrams for a consistent drift-diffusion description of organic semiconducting layers* - Vortrag

DPG-Frühjahrstagung 2018 (Berlin): *Understanding the Capacitance Voltage Characteristics of Organic Light Emitting Diodes by Combining Photoelectron Spectroscopy, Impedance Spectroscopy and Current Voltage Measurements* - Vortrag

EMRS-Spring-Meeting 2018 (Strasbourg): *Towards Organic Material Parameter Extraction: Correlation of Electrical Device Characterization and Photoelectron Spectroscopy* - Vortrag

SimOEP 2018 (Winterthur): *Simultaneous Drift-Diffusion Simulation of Current Voltage and Capacitance Voltage Measurement of Hole-Only-Devices Containing NPB* - Vortrag

Danksagung

Diese Arbeit wäre nicht ohne die Unterstützung der Menschen zustande gekommen, die mich während dieser Zeit begleitet haben. Mein herzlichster Dank gilt daher...

Prof. Wolfram Jaegermann für das entgegengebrachte Vertrauen, meine Arbeit bei Merck durchführen zu können. Ich möchte mich insbesondere für die intensiven fachlichen Diskussionen sowie die sehr schönen Fahrten nach La Clusaz bedanken.

Prof. Wolfgang Elsässer für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Eric Mankel für die intensive und sehr gute fachliche Betreuung meiner Arbeit. Mein besonderer Dank gilt insbesondere deiner hartnäckigen Hingabe bezüglich der Implementierung des theoretischen Modells.

Dr. Christof Pflumm für die Möglichkeit meine Doktorarbeit bei Merck durchzuführen. Die Erfahrungen, die ich in dieser Zeit sammeln konnte, haben mich als Person sehr viel weiter gebracht. Danke für die ausführlichen Korrekturen am Ende.

Markus Frericks für die tolle Unterstützung bei der Charakterisierung der Lochtransportmaterialien, der Verarbeitung der Photoelektronenspektroskopie-Messungen und dem Druck-Support.

Paula Connor für die tolle Unterstützung während ihrer Masterarbeit.

dem Labor-Team von Merck, die mich bei der experimentellen Untersuchung der Hole-Only-Bauteile jeder Zeit vorzüglich unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt dabei Wolfgang Schmidt und Julia Kley.

meinen Freunden, die mir in der gemeinsamen Freizeit genügend Raum zur geistigen Zerstreuung zur Verfügung gestellt haben. Mein besonderer Dank gilt dabei Dr. Gregor Knust und Daniel Lehmann für die zahlreichen aufbauenden Gespräche und die gemeinsamen Topmodel-Abende. Meine Alternative ist wohl doch der Bildungsweg.

meiner Familie, die immer für mich da ist, wenn ich Sie brauche. Neben meinen drei Schwestern Katharina, Anna und Natascha, möchte ich ganz besonders meinen Eltern Maria und Peter Wißdorf danken.

meinem Ehemann Dr. Gerrit Nowald für deine *Matlab-Magie* und dass du mich davon abgehalten hast aufzuhören. Ohne dich hätte ich diese Arbeit niemals abgeschlossen. Danke für die wundervolle Zeit, die wir bereits zusammen verbracht haben und noch zukünftig miteinander verbringen werden. Danke, dass du da bist. Woop woop woop.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Victoria Wißdorf
Geburtsjahr und -ort: 1991 in Rüsselsheim

Schulbildung

1997 – 2001 Rottmann-Grundschule, Simmern
2001 – 2010 Herzog-Johann-Gymnasium, Simmern
Abschlussnote: 1,3

Hochschulbildung

10/2010 – 01/2014 Bachelor of Science Physik, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Abschlussnote: 1,8
Bachelorarbeit: Magnetisches 1/f-Rauschen und Imaginärteil der magnetischen Suszeptibilität von Erbium dotiertem Gold bei Millikelvin Temperaturen
08/2013 – 12/2013 Auslandsstudium University of Helsinki, Finnland
02/2014 – 12/2015 Master of Science Physik, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Abschlussnote: 1,4
Masterarbeit: Stationäre und dynamische elektrische Charakterisierung von Lochtransportmaterialien - Messung und Simulation

Beruflicher Werdegang

11/2011 – 01/2013 Studentische Hilfskraft, Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg
01/2014 – 04/2014 Praktikum, Merck KGaA, Darmstadt
10/2014 – 12/2015 Masterandin, Merck KGaA und TU Darmstadt, Darmstadt
01/2016 – 03/2019 Doktorandin, Merck KGaA und TU Darmstadt, Darmstadt
Seit 05/2019 ZIM-Netzwerkmanagerin und Innovationsberaterin
Jöckel Innovation Consulting GmbH, Darmstadt

A Anhang

IR-Ellipsometrie

Im Folgenden sind die Messergebnisse der IR-Ellipsometrie-Messungen gezeigt. Die schwarze Linie zeigt dabei die Anpassung der Messungen, aus welchen die dielektrische Funktion der jeweiligen Materialien berechnet wird.

HTM-B

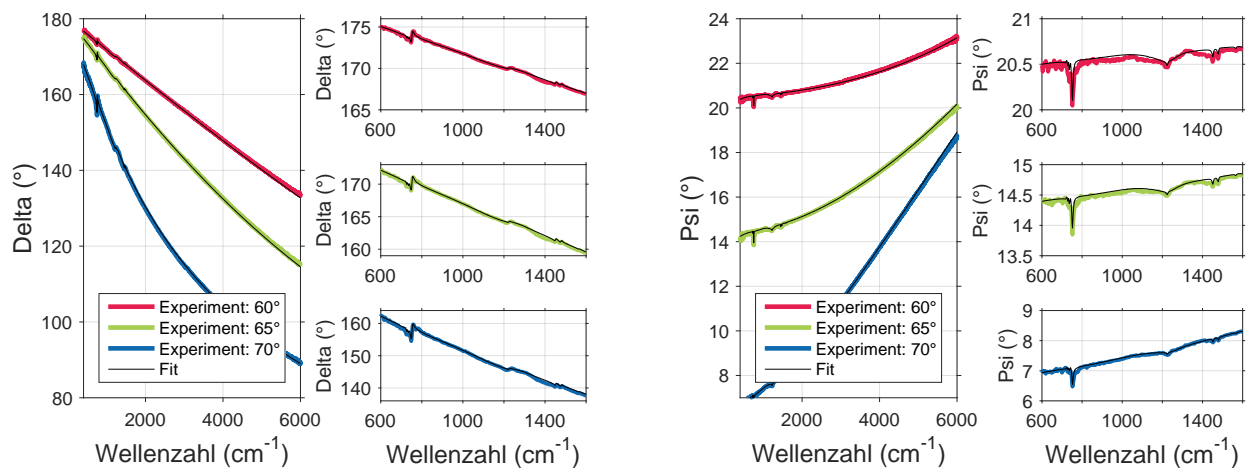


Abbildung 114: Winkel Δ und Ψ für undotiertes HTM-B.

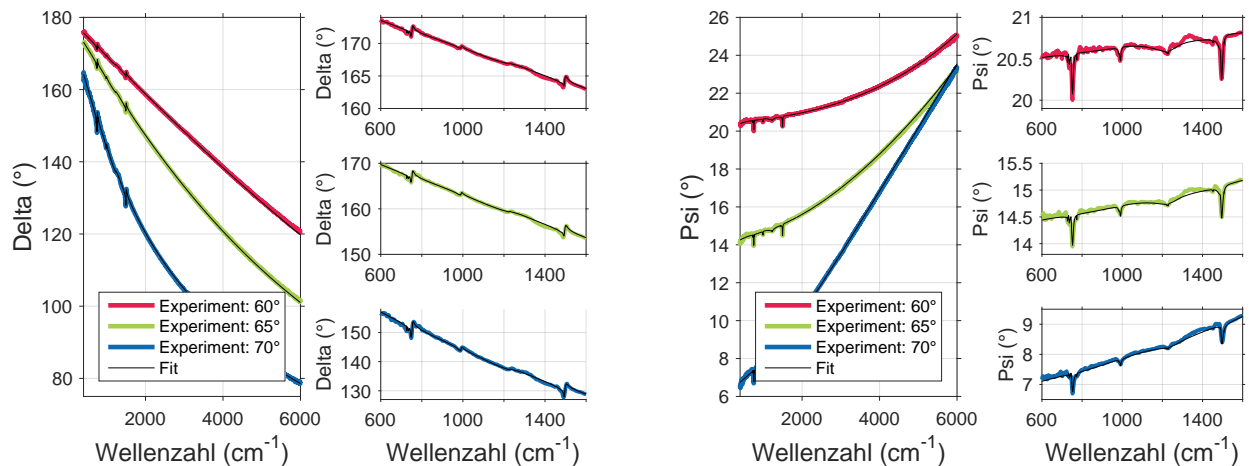


Abbildung 115: Winkel Δ und Ψ für p-dotiertes HTM-B.

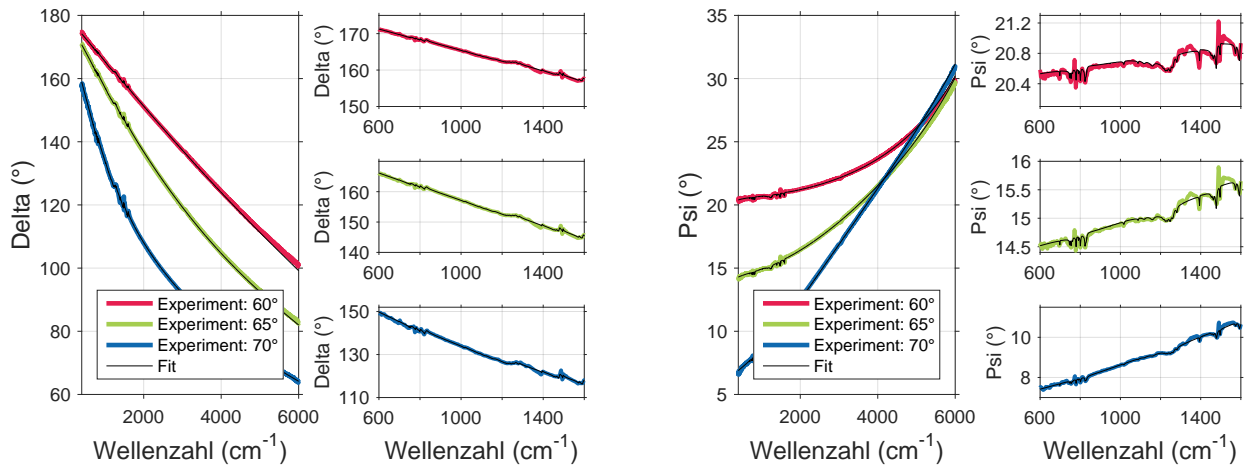


Abbildung 116: Winkel Δ und Ψ für undotiertes α -NPD.

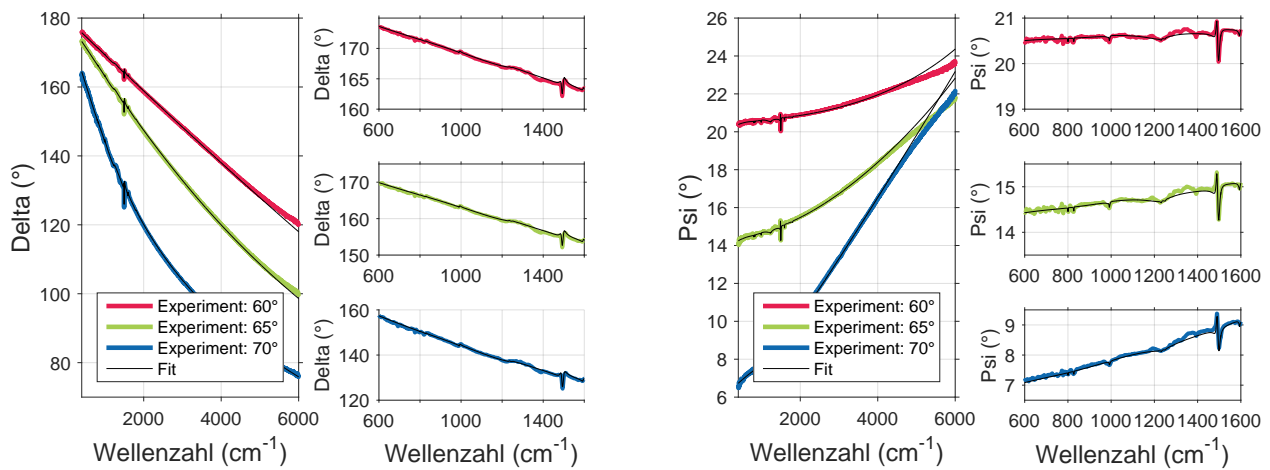


Abbildung 117: Winkel Δ und Ψ für p-dotiertes α -NPD.

Parametervariation mit aufgeweiteter Zustandsdichte

Um den Einfluss einer aufgeweiteten Zustandsdichte auf die räumliche Verteilung der Ladungsträger und die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie zu verdeutlichen, wurden Parametervariationen der Parameter, welche die Form der Zustandsdichte bestimmen, durchgeführt. Für die Zustandsdichte wurde eine Superposition aus gaussförmigen und exponentiell verteilten Zuständen angenommen

$$DOS(E) = \underbrace{\frac{N_0 - N_{\text{exp}} - N_t}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp^{-\frac{E^2}{2\sigma^2}}}_{\text{HOMO}} + \underbrace{\frac{N_{\text{exp}}}{\lambda} \exp^{-\frac{E}{\lambda}}}_{\text{Exponentieller Teil}} + \underbrace{\frac{N_t}{\sqrt{2\pi}\sigma_t} \exp^{-\frac{(E-E_t)^2}{2\sigma_t^2}}}_{\text{Fallenzustand}}, \quad (73)$$

für welche $\int_{-\infty}^{+\infty} DOS(E)dE = N_0$ gilt.

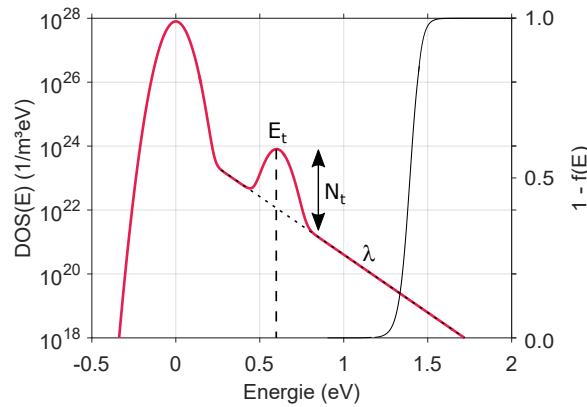


Abbildung 118: Exemplarische Zustandsdichte in rot. Die Zustandsdichte besteht aus zwei gaussförmig verteilten Zuständen und einem exponentiell abfallenden Anteil. Die schwarze Linie repräsentiert die Fermiverteilung für Löcher. Die Überlappung bestimmt die Ladungsträgerkonzentration $p(x)$. Die Parameter die variiert wurden sind im Graphen markiert.

In dem Fall einer aufgeweiteten Zustandsdichte ist die Ladungsträgerkonzentration p wie folgt mit der Zustandsdichte verknüpft:

$$p = \int_{-\infty}^{\infty} DOS(E)(1 - f(E))dE \quad (74)$$

Im Folgenden werden die Parameter aus Tabelle 11 verwendet. Für die Breite des HOMOs wurde ein sehr kleiner Wert von 5 meV angenommen, um scharfe Bandkanten zu simulieren. Dadurch kann primär der Einfluss der Ladungsträgerfallen betrachtet werden.

$\sigma(\text{eV})$	$N_{\text{exp}}(1/\text{m}^3)$	$N_t(1/\text{m}^3)$	$\lambda(\text{eV})$	$E_t(\text{eV})$	$\sigma_t(\text{eV})$
0,05	10^{24}	10^{20}	0,001	0,65	0,055

Tabelle 11: Standard-Parameter für die Parametervariation mit einer aufgeweiteten Zustandsdichte. Für niedrige P-Dotierungen werden die Werte aus Tabelle 2 verwendet, für hohe Dotierungen werden die Werte aus Tabelle 3 verwendet. Die effektive Zustandsdichte N_0 beträgt 10^{27} 1/m^3 . Das Maximum des HOMOs liegt bei 0 eV und stellt den Referenzpunkt dar.

Fallen-Energie E_t

Niedrige Dotierung

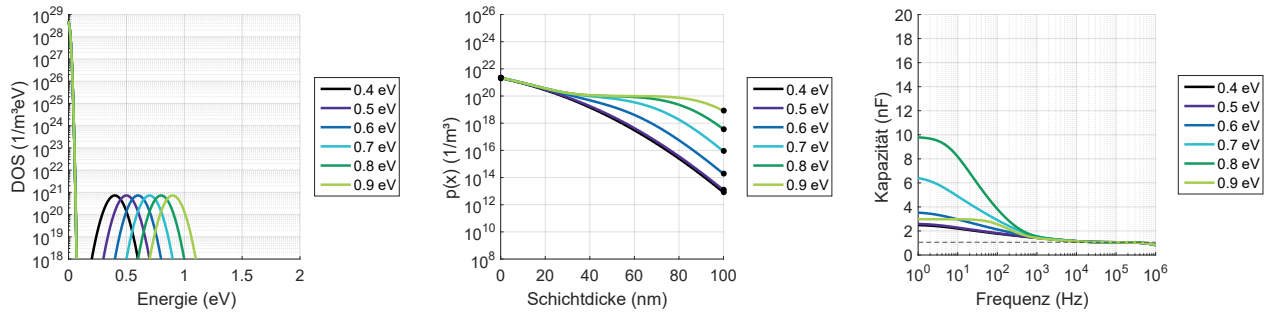


Abbildung 119: Parametervariationen für die Werte aus Tabelle 11 und einer variierten Fallenenergie E_t für niedrige Dotierung.

Hohe Dotierung

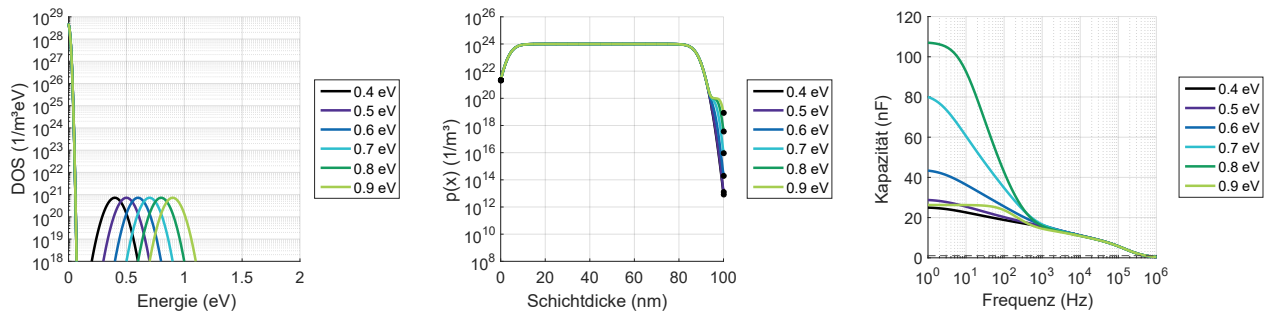


Abbildung 120: Parametervariationen für die Werte aus Tabelle 11 und eine variierte Fallenenergie E_t für hohe Dotierung.

Fallendichte N_t

Niedrige Dotierung

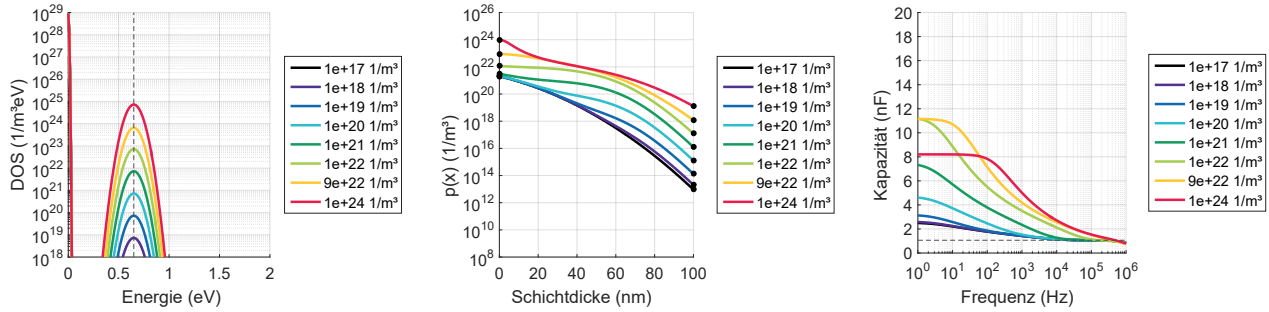


Abbildung 121: Parametervariation für die Werte aus Tabelle 11 und eine variierte Fallendichte N_t für niedrige Dotierung.

Hohe Dotierung

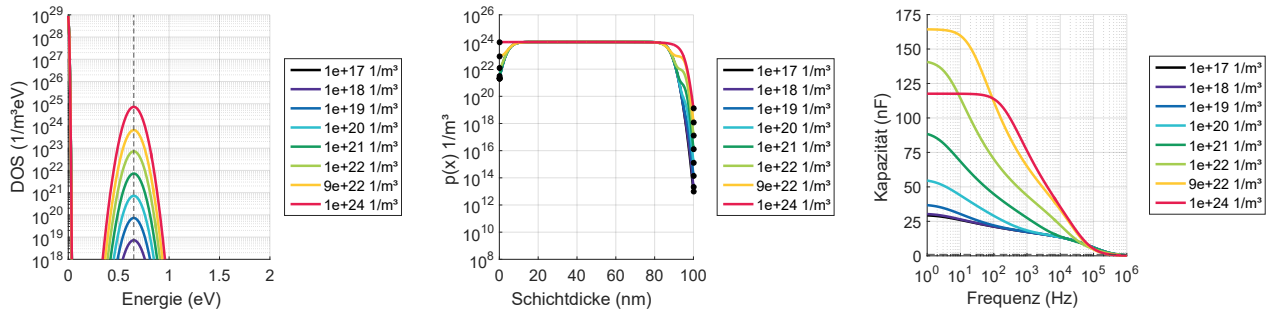


Abbildung 122: Parametervariationen für die Werte aus Tabelle 11 und eine variierte Fallendichte N_t für hohe Dotierung.

Zerfallskonstante λ

Niedrige Dotierung

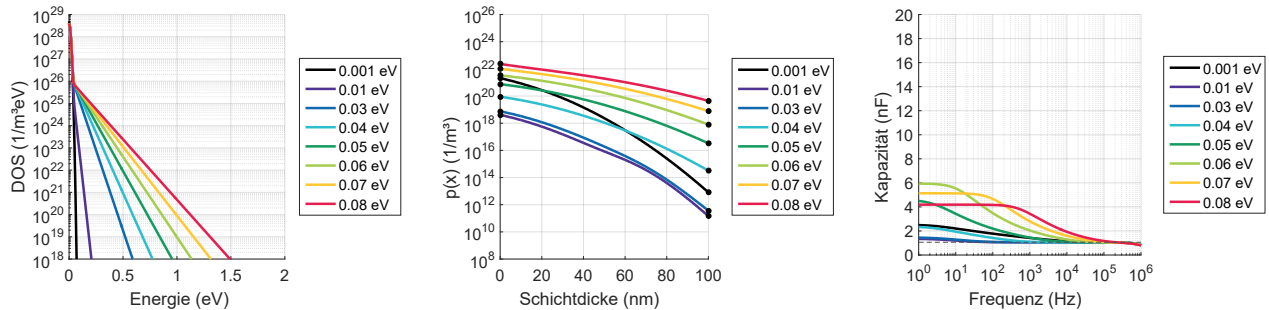


Abbildung 123: Parametervariationen für die Werte aus Tabelle 11 und eine variierte Zerfallskonstante λ für niedrige Dotierung.

Hohe Dotierung

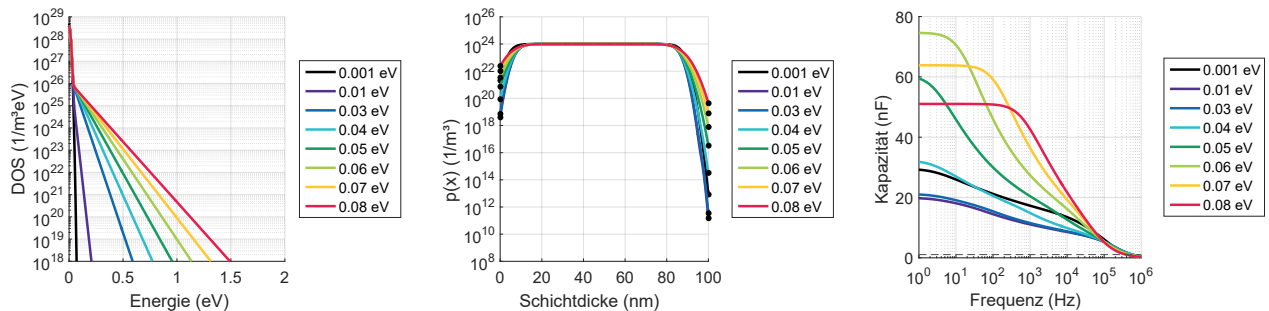


Abbildung 124: Parametervariationen für die Werte aus Tabelle 11 und eine variierte Zerfallskonstante λ für hohe Dotierung.

Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien der PI-Bauteile

Die diskutierte Spannungs- und Frequenzabhängigkeit aus Abschnitt 8.3.2 kann auch aus den Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien für die unterschiedlichen Spannungen herausgelesen werden. Für niedrige Spannungen, beispielsweise 0,5 V, ist die Kapazität über den Frequenzbereich annähernd konstant und fällt für hohe Frequenzen leicht ab. Innerhalb des betrachteten Maximums, welches durch die hellblauen Linien dargestellt ist, steigt die Kapazität für kleine Frequenzen an, wobei der Anstieg für die unterschiedlichen Materialien unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Anhand der bisherigen Messergebnisse kann festgehalten werden, dass die Höhe des Maximums mit zunehmendem Ionisationspotential ansteigt. Für hohe Spannungen oberhalb einer Stromdichte von 100 mA/cm² fallen alle gezeigten Kapazität-Frequenz-Kennlinien für kleine Frequenzen unterhalb von 0 nF ab. Die Frequenz, bei der negative Kapazitäten erreicht werden ist dabei materialabhängig und liegt für HTM-B bei deutlich geringeren Werten als für MTDATA und α -NPD.

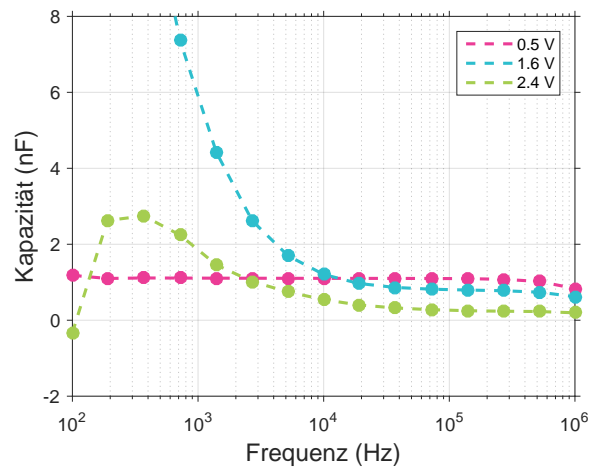


Abbildung 125: Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien für PI-Bauteile mit einer Schichtdicke von 100 nm mit HTM-B.

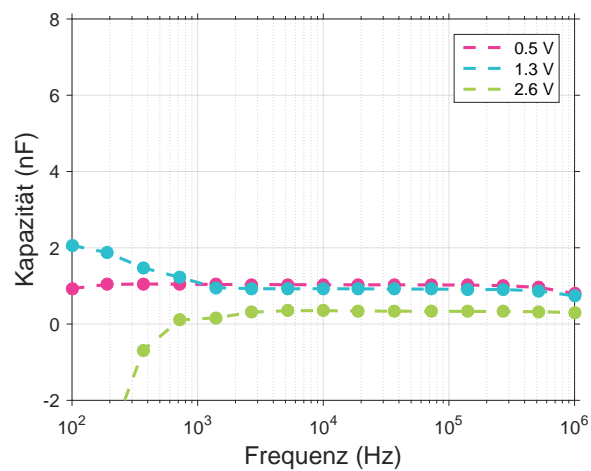


Abbildung 126: Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien für PI-Bauteile mit einer Schichtdicke von 100 nm mit α -NPD.

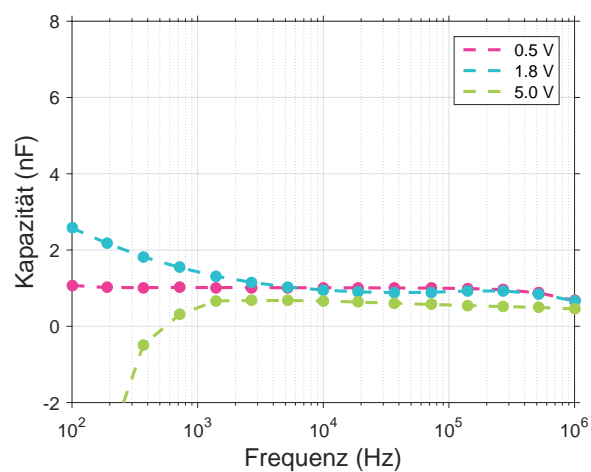


Abbildung 127: Kapazitäts-Frequenz-Kennlinien für PI-Bauteile mit einer Schichtdicke von 100 nm mit MTDATA.